ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

---

103. BAND, 3./4. HEFT

MIT 17 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922

Ausgegeben am 28. Dezember 1922

Inhalt.

Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure.

I. Mitteilung: Zur gravimetrischen Bestimmung der Ameisensäure.

Von

Fr. Auerbach und H. Zeglin.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes in Berlin.)

(Eingegangen am 15. 8. 22.)

Die keimtötenden Eigenschaften der Ameisensäure, die sich durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit erklären lassen, haben in steigendem Masse Veranlassung gegeben, diese Säure als Konservierungsmittel zu benutzen. Besonders während des Krieges diente sie zur Haltbarmachung von Obsterzeugnissen, zumal von amtlicher Seite ihre Verwendung neben der Benzoesäure empfohlen wurde. Immerhin wird wegen der starken Reaktionsfähigkeit der Ameisensäure ihre physiologische Unschädlichkeit auch bei genügender Verdünnung noch angezweifelt, so dass ihre unbeschränkte Zulassung zu Lebensmitteln nicht in Frage kommt. Daher besteht ein lebhaftes Bedürfnis nach einwandfreien Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungs- und Genussmitteln. Andererseits ist für physiologische Zwecke die analytische Ermittlung von Ameisensäure in Harn oder anderen Körperflüssigkeiten häufig von Wichtigkeit.

Bis vor einigen Jahren waren es hauptsächlich zwei Schwierigkeiten, die bei Ameisensäurebestimmungen Fehler veranlassten. Einmal war die quantitative Bestimmung selbst in reinen Lösungen noch nicht genügend sicher und zweitens fehlten einwandfreie Verfahren zur Abtrennung der Ameisensäure von solchen Stoffen, die eine unmittelbare Bestimmung stören oder unmöglich machen.

Von den zur Bestimmung der Ameisensäure vorgeschlagenen Verfahren, die sich fast ausschliesslich auf ihre leichte Oxydierbarkeit

gründen, ist die von Portes und Ruyssen[1]) untersuchte Reaktion mit Quecksilberchlorid im Laufe der Zeit am besten ausgearbeitet worden. Hiernach wurde die ameisensäurehaltige Flüssigkeit mit einer bekannten Menge Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat erhitzt und der Sublimatüberschuss mit Jodkalium zurücktitriert. In der von den Verfassern angegebenen Form war das Verfahren nicht brauchbar, wurde aber später von Fr. Auerbach und W. Plüddemann[2]) zu einer genauen massanalytischen Methode umgestaltet. Inzwischen war Scala[3]) als erster zur Wägung des dabei ausgeschiedenen Kalomels übergegangen und hatte auch bei geringen Ameisensäuremengen gute Werte gefunden, jedoch war das Verfahren in der vorgeschlagenen Weise noch nicht allgemein anwendbar. Mit Hilfe der durch die Untersuchungen von Auerbach und Plüddemann geschaffenen Grundlagen über den quantitativen Verlauf der Reduktion stellte dann H. Fincke[4]) in einer Reihe von Arbeiten die zweckmässigsten Bedingungen für das gravimetrische Verfahren auf, mit dem er bei grossen und kleinen Ameisensäuremengen gute Ergebnisse erzielte. Für unsere im folgenden mitgeteilten Untersuchungen wurde dieses Verfahren nachgeprüft und als das geeignetste durchgehend angewendet. Einige kleine Abänderungen, die sich bei der Durchführung ergaben, sollen zunächst behandelt werden.

1. Bisherige Vorschrift.

Die günstigsten Bedingungen für die Bestimmung von Ameisensäure oder Formiaten in sonst reiner wässeriger Lösung durch Reduktion von Quecksilberchlorid hat Fincke nach den Erfahrungen von Auerbach und Plüddemann und eigenen Versuchen in folgende Arbeitsweise zusammengefasst:

Die neutrale oder schwach-saure Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit 3—5 g Natriumacetat und einem mindestens das 15fache der Ameisensäuremenge betragenden Gewichte Sublimat (in Form einer kochsalzhaltigen Lösung) versetzt. Der mit Gummistopfen und 30—40 cm langem Kühlrohr versehene Kolben wird zwei Stunden

[1]) Portes und Ruyssen, Compt. rend. **82**, 1504 (1876); Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 250 (1878).

[2]) Fr. Auerbach und W. Plüddemann, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **30**, 178 (1909).

[3]) Scala, Gazzetta chimica italiana **20**, 393 (1890).

[4]) H. Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **21**, 1 (1911); **22**, 88 (1911); **25**, 386 (1913). Zusammengefasst in Biochem. Zeitschr. **51**, 253 (1913).

derart im Dampf- oder Wasserbade erhitzt, dass sich die Reduktionsflüssigkeit vollständig im Dampf befindet. Das Volumen der Flüssigkeit kann, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung Schaden leidet, in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Das Natriumacetat, dessen Menge bei sehr geringem Ameisensäuregehalt erniedrigt werden kann und nur erhöht werden muss, wenn mehr als 125 mg Ameisensäure vorhanden sind, kann in fester Form zugegeben werden. Das ausgeschiedene Kalomel wird in einem mit Asbestfüllung versehenen Goochtiegel oder bei sehr geringen Mengen durch ein gewogenes Filterchen abfiltriert, mit warmem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Man trocknet den Niederschlag $^3/_4$ bis 1 Stunde im Dampftrockenschrank (bei 95—100°) und wägt nach dem Erkalten.

Da auf der Genauigkeit dieser Bestimmungsart — besonders für kleinste Ameisensäuremengen — die später folgenden Untersuchungen aufgebaut sind, wurden ihre Einzelheiten nochmals nachgeprüft und dabei einige kleine Änderungen als zweckmässig gefunden.

2. Anderungen der äusseren Behandlungsweise.

Bei der Verwendung des vorgeschriebenen Kühlrohres wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass sich vom Gummistopfen Teilchen ablösten, den Kalomelniederschlag verunreinigten und bei geringen Ameisensäuremengen Fehler befürchten liessen. Der Zweck des Rohres ist, einem Verdampfen freier Ameisensäure sowie einer Verminderung des Reduktionsvolumens entgegenzuwirken und gleichzeitig verspritzte Kalomelteilchen zurückzuhalten. Aus einer Überschlagsrechnung zeigte sich jedoch, dass bei einem Zusatz von Natriumacetat in der vorgeschriebenen Menge — weil Ameisensäure eine viel stärkere Säure ist als Essigsäure — die Konzentration der undissoziierten Ameisensäure viel zu klein ist, als dass durch Verdampfen merkbare Fehler verursacht werden könnten. Da ferner die Genauigkeit der Bestimmung von dem Reduktionsvolumen ziemlich unabhängig ist, so dass unbedenklich einige ccm Wasser verdampfen können, wurde an Stelle des Kühlrohres der Kolben lediglich mit einem Uhrglase bedeckt. Folgende Versuche, die diese Änderung experimentell begründen, wurden unter gleichen Bedingungen mit gleichen Ameisensäuremengen durchgeführt.

Reduktionskölbchen mit Aufsatzrohr versehen:

Gefunden: 114·4 \
115·0 } 114·7 mg Ameisensäure.

Reduktionskölbchen nur mit Uhrglas bedeckt:

Gefunden: 114·9, 114·6, 114·9 } 114·8 mg Ameisensäure.

Auf Grund obiger Überlegung und des experimentellen Beweises konnten weiterhin sehr verdünnte Lösungen von Ameisensäure, die eine direkte Bestimmung nicht zuliessen, mit der genügenden Menge Natriumacetat in offenen Glasschalen auf dem Wasserbade eingedampft werden, ohne dass ein Verlust beobachtet worden wäre.

Das ausgeschiedene Kalomel wurde auf Platinfiltertiegeln (sog. Neubauertiegeln) gesammelt, gründlich mit Wasser von etwa 40° und nachher mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Auf die Verwendung von Äther wurde verzichtet, da die Trocknung der Niederschläge auch so in der angegebenen Zeit vollendet war. Die Platinfiltertiegel zeigen gegenüber Porzellanfiltertiegeln mit Asbestschicht genauere Gewichtsübereinstimmung bei wiederholter Wägung; auch bietet ihre Anwendung den Vorteil bedeutender Zeitersparnis, da die Vorbereitung der gebrauchten Tiegel sich nach Entfernung der Hauptkalomelmenge durch einen feinen Haarpinsel auf ein Ausglühen bis zur schwachen Rotglut beschränkt. Allerdings muss jede unvorsichtige Behandlung oder zu starkes Ausglühen vermieden werden, da sich sonst in der aus Platinschwamm bestehenden Filterschicht Risse bilden und den Tiegel unbrauchbar machen. Das von der Art der Trocknung unabhängige Gewicht der Tiegel ermöglichte es, auch bei der Bestimmung kleinster Ameisensäuremengen (Bruchteilen eines mg), von einer genau gleichartigen Behandlung der Tiegel vor und nach der Filtration abzusehen, wie es beispielsweise bei den von Fincke für diesen Zweck vorgeschlagenen gewogenen Filterchen in umständlicher Weise geschehen muss, wenn man eine ähnliche Genauigkeit erreichen will.

3. Ermittlung der günstigsten Bedingungen für den quantitativen Verlauf der Oxydation von Ameisensäure durch Sublimat.

Die der Ameisensäurebestimmung zugrunde liegende chemische Umsetzung entspricht den Formeln:

$$HCOOH + 2\,HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + CO_2$$

$$HCOONa + 2\,HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + HCl + NaCl + CO_2$$

oder in Ionenform:

$$HCO_2' + 2\,HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + H^{\cdot} + 2\,Cl' + CO_2.$$

Die Reaktion würde jedoch ohne weiteres nicht vollständig verlaufen, da die zunehmende Wasserstoffionenkonzentration die Oxydation zum Stillstand bringt. Um die Konzentration der Wasserstoffionen auf einem kleinen Werte festzuhalten, hatten schon Portes und Ruyssen den Zusatz von Natriumacetat vorgeschrieben, jedoch geriet dieser später wieder in Vergessenheit, und erst Auerbach und Plüddemann nahmen ihn wieder auf; sie ermittelten 3 g Natriumacetat bei etwa 100 mg Ameisensäure als genügende Menge. Die jeweils entstehenden Wasserstoffionen werden dabei durch Bildung von undissoziierter Essigsäure abgefangen, und die geringe noch verbleibende Menge entspricht dem Gleichgewicht

$$[H^{\cdot}] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO']} \cdot k,$$

wo k die Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$) bedeutet. Durch genügenden Acetatzusatz lässt sich die Wasserstoffionenkonzentration soweit verringern, dass der Verlauf der Reaktion praktisch nicht mehr beeinflusst wird. Aus dem angeführten Gleichgewicht ergibt sich, dass die zur Herabdrückung der Wasserstoffionenkonzentration erforderliche Menge des Natriumacetates — eine anfangs neutrale Lösung vorausgesetzt — nicht vom Volumen der Reduktionsflüssigkeit, sondern nur von der Menge sich bildender Essigsäure, also von der damit äquivalenten Menge angewandter Ameisensäure oder Formiat abhängt. Ist die Ausgangslösung sauer, so vergrössert sich die Menge des notwendigen Natriumacetates entsprechend der anfangs vorhandenen Säuremenge, doch kommt dies bei der praktischen Anwendung nicht zur Geltung, solange die analysierten Ameisensäuremengen klein sind und daneben keine andere freie Säure mehr vorhanden ist. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass durch den Zusatz von 3 g Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration bei Analyse von etwa 20 mg Ameisensäure in Form von Formiat, bis zu etwa 125 mg in Form von freier Säure sich zwischen $0{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ und $5{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ bewegt, Unterschiede, die für den quantitativen Verlauf der Reaktion belanglos sind. Sind aber die analysierten Ameisensäuremengen kleiner als etwa 20 mg Formiat oder als etwa 10 mg freier Säure, so wird infolge der Kleinheit des Zählers der die Wasserstoffionenkonzentration festlegende Bruch so klein, dass Störungen auftreten.

Bei der Analyse kleiner Ameisensäuremengen wurde nämlich wiederholt die Beobachtung gemacht, dass im Kalomelniederschlage Verunreinigungen vorhanden waren, die sich unter dem Mikroskop als

Kriställchen von der Farbe des braunen Bierflaschenglases erkennen liessen und lange übersehen worden waren, da sie sich gewöhnlich nur in Bruchteilen eines mg auf der Oberfläche der Reduktionsflüssigkeit vorfanden. Das Auftreten dieser Kriställchen nur bei der Bestimmung kleiner Ameisensäuremengen, bei denen durch die Reaktion nur wenig Wasserstoffionen entstehen, liess vermuten, dass es sich um ein basisches Quecksilbersalz handele. Die zur Entstehung solcher Salze notwendige schwach alkalische Reaktion der Lösung konnte experimentell nachgewiesen werden und wird durch Hydrolyse des Natriumacetates erklärt. Somit musste das gleiche Salz auch ohne Ameisensäure beim Erhitzen einer Natriumacetat, Quecksilberchlorid und (zur Erzielung einer möglichst schwach alkalischen Reaktion) Bikarbonat enthaltenden Lösung sich bilden. Einige Versuche bestätigten dies, und es war nur noch zu entscheiden, ob ein basisches Acetat oder Chlorid in Betracht kam. Da in Versuchen ohne Acetat das gleiche Salz sich bildete, lag also ein basisches Quecksilberchlorid vor. Durch Anwendung grösserer Mengen von Bikarbonat und längeres Erhitzen gelang es, zu einer Analyse ausreichende Mengen des einheitlichen rotbraunen Salzes zu erhalten, das mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen, bei 95—100° getrocknet und dann analysiert wurde.

172·7 mg des Salzes ergaben 176·0 mg $HgS = 87{\cdot}9\,\%\ Hg$, was der Formel $(HgO)_4 \cdot HgCl_2$ mit 88·1 % Quecksilber entspricht.

Zur Verhinderung der durch solche Ausfällungen bedingten Fehler, die gerade bei kleinen Ameisensäuremengen auftreten, genügte eine schwache Ansäuerung der Reaktionsflüssigkeit mit einem Millimol Essigsäure, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration wieder auf den bei Analyse grösserer Mengen von Ameisensäure sich von selbst einstellenden Wert von etwa 10^{-6} erhöht wird. Dieser Zusatz wurde daher bei allen Analysen kleiner Ameisensäuremengen durchgeführt mit dem Erfolg, dass die basischen Verunreinigungen von nun an ausblieben. Da aber die im Handel erhältliche reinste Essigsäure erhebliche Mengen Ameisensäure enthält, wurde die angewendete Säure durch Destillation aus reinem Natriumacetat und Phosphorsäure gewonnen; sie erwies sich in blinden Versuchen als frei von reduzierenden Substanzen. Statt der selbst hergestellten Essigsäure kann man auch unbedenklich 1 Millimol Salzsäure zufügen, da dieses aus dem Natriumacetat die erforderliche Essigsäure frei macht, ohne dessen Menge (3 g = etwa 22 Millimol) merklich zu verringern.

Nachdem die Ausscheidung basischer Quecksilbersalze durch Ansäuerung der Reduktionsflüssigkeit vermieden war, wurde nachgeprüft, wie sich mit dem Verfahren die Analyse kleinster Mengen Ameisensäure gestaltet.

Als Ausgangslösung für die folgenden Versuche diente eine Lösung von 105·5 mg 99·7%igem Natriumformiat in 1000 ccm, von der für jede Analyse mittels einer mit Wasser ausgewogenen Pipette 5·624 ccm mit 0·4003 mg Ameisensäure oder ein Multiplum hiervon entnommen wurde. Das Reduktionsvolumen betrug stets etwa 50 ccm. Ausserdem gelangten folgende gemeinsamen Zusätze zur Anwendung:

3 g Natriumacetat,
1 Millimol Essigsäure und
für jedes ccm des Gesamtvolumens 12 mg $HgCl_2$, eine Konzentration, deren Bedeutung später erklärt wird.

Die so angestellten Versuche zeigten jedoch fast durchgehend einen Verlust von 0·1 mg Ameisensäure (etwa 1 mg Kalomel), bei grauem Aussehen des Kalomelniederschlages, was auf eine geringe Zersetzung schliessen liess. Auch der Zusatz von etwas mehr Essigsäure brachte den Verlust nicht zum Verschwinden; wohl aber gelang dies durch Verrringerung des Acetatzusatzes, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Gravimetrische Bestimmung kleiner Ameisensäuremengen.

Volumen der Reduktionsflüssigkeit etwa 50 ccm.

Natriumacetat g	Zugesetzte Essigsäure Millimol	Wasserstoffionenkonz. $[H^{\cdot}] \cdot 10^6$ etwa	Ameisensäure mg			Bemerkungen
			angew.	gef.	Verlust	
3	1	0·8	0·40	0·29	0·11	fehlerhaft
3	1	0·8	0·40	0·32	0·08	fehlerhaft
3	1	0·8	0·40	0·25	0·15	fehlerhaft
3	1	0·8	0·80	0·70	0·10	fehlerhaft
3	1	0·8	0·80	0·74	0·06	fehlerhaft
3	1	0·8	1·20	1·13	0·07	fehlerhaft
3	5	4·0	0·40	0·28	0·12	fehlerhaft
3	5	4·0	0·40	0·30	0·10	fehlerhaft
0·6	1	4·0	0·40	0·43	— 0·03	
0·6	1	4·0	0·40	0·40	0·00	
0·75	1	4·0	0·80	0·78	0·02	
0·75	1	4·0	0·80	0·78	0·02	
0·75	1	4·0	1·20	1·18	0·02	
0·75	1	4·0	1·20	1·20	0·00	

Der Ursache des Verlustes von etwa 0·1 mg Ameisensäure (etwa 1 mg Kalomel) bei den Versuchen mit 3 g Natriumacetat — vermut-

lich kommt eine Zersetzung von Kalomel infolge Komplexbildung in Frage — wurde nicht weiter nachgegangen, da bereits bei Analyse von 5 oder mehr mg Ameisensäure 3 g Natriumacetat angewendet werden konnten, ohne einen merkbaren Fehler zu verursachen.

Demnach muss lediglich bei der Bestimmung von Ameisensäuremengen unter 5 mg der Natriumacetatzusatz verringert werden.

Daneben sei noch darauf hingewiesen, wie gut sich die Neubauertiegel nach den vorstehenden Ergebnissen zur Filtration auch kleinster Kalomelmengen bewährt haben, so dass auf die Verwendung der von Fincke[1] vorgeschlagenen Papierfilter verzichtet werden konnte.

Wichtiger war die Frage der Feststellung des für den quantitativen Verlauf der Reduktion von Sublimat durch Ameisensäure erforderlichen Überschusses an Sublimat. Ein solcher erscheint theoretisch notwendig, um der Zersetzung des ausgeschiedenen Kalomels in Quecksilber und Sublimat entgegenzuwirken. Aus dem sich einstellenden Gleichgewichte

$$Hg_2Cl_{2\,\text{fest}} \rightleftarrows Hg_{\text{flüssig}} + HgCl_{2\,\text{gelöst}}$$

folgt, dass durch Überschuss von Sublimat die Reaktion in der Richtung nach links begünstigt wird, und nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung:

$$[HgCl_2] = \text{konst.}$$

Bei einer diese Gleichgewichtskonzentration überschreitenden Menge von Sublimat in der Reduktionsflüssigkeit findet demnach keine Zersetzung statt.

Mit der Feststellung dieses Mindestüberschusses von Sublimat beschäftigen sich die folgenden Versuche, bei denen die angewendete Menge Ameisensäure möglichst klein gewählt wurde, einmal weil dann die durch ungenügenden Überschuss von Sublimat entstehenden Fehler deutlicher hervortreten, und andererseits, um den Einfluss der bei der Reduktion entstehenden Chlorionen, über deren Wirkung später berichtet wird, möglichst auszuschalten. Die Versuche wurden mit einem durch zahlreiche Analysen als 99·8 %ig befundenen Natriumformiat so ausgeführt, dass neben der zur Umsetzung stöchiometrisch notwendigen Menge Sublimat den Proben steigende Mengen davon als Überschuss zugegeben wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie man sieht, wird erst bei einem Überschuss von 12 mg Sublimat auf jedes ccm der Reduktionsflüssigkeit der Verlust an Kalomel verschwindend gering (0·1—0·2 mg Kalomel, entsprechend

---

[1]) Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **22**, 88 (1911).

Tabelle 2.
Erforderlicher Überschuss an Sublimat bei der gravimetrischen Ameisensäurebestimmung.
Angewendet etwa 10 mg *HCOOH* als Natriumformiat.

Überschüssiges $HgCl_2$ mg/ccm	Gefundene Ameisensäure %	Fehlbetrag mg Hg_2Cl_2
1	93·0	6·8
3	98·1	1·7
7	98·6	1·2
9	99·2	0·6
12	99·7	0·1
15	99·7	0·1
20	99·6	0·2

0·01—0·02 mg Ameisensäure). Der gleiche notwendige Überschuss ergab sich auch bei Versuchsreihen mit etwa 20 mg und etwa 40 mg Ameisensäure. Für die Zurückdrängung der Zersetzung des Kalomels würde sich allerdings nach den physikochemisch bestimmten Gleichgewichtsverhältnissen[1]) ein Sublimatüberschuss von viel kleinerer Grössenordnung berechnen. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Abweichung auf dem die Zersetzung von Kalomel befördernden Einfluss des Tageslichts oder etwa darauf beruht, dass auch für die Oxydation der Ameisensäure zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit ein Sublimatüberschuss erforderlich ist. Jedenfalls wird man für genaue Analysen einen solchen in der angegebenen Höhe anwenden müssen.

4. Einfluss von fremden Stoffen auf die gravimetrische Bestimmung der Ameisensäure.

Verwickelter liegen die Verhältnisse, wenn grössere Mengen von Chlorionen, z. B. Kochsalz, in der Reduktionsflüssigkeit vorhanden sind. Es ist zu erwarten, dass dann ein Teil des überschüssigen Sublimats durch die Chlorionen komplex gebunden wird, was bei Vernachlässigung anderer möglicher Komplexe in der Formel

$$HgCl_2 + Cl' \rightleftarrows HgCl_3'$$

zum Ausdruck kommt. Sinkt hierdurch die Konzentration des Sublimates unter den Wert, der zur Verhinderung des Zerfalls von Kalomel notwendig ist, so tritt solange Zersetzung ein, bis das dadurch ent-

[1]) Vgl. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. II, 2, S. 601.

stehende Sublimat die Gleichgewichtskonzentration erreicht. Die bei der Oxydation von Ameisensäure oder Formiaten aus dem beinahe undissoziierten Sublimat entstehenden geringen Mengen von Chlorionen (für je 1 Millimol angewendeter Substanz 2 Millimol Cl') scheinen eine derartige störende Wirkung noch nicht auszuüben. Werden jedoch, wie Fincke es für Ameisensäurebestimmungen in zahlreichen Lebensmitteln vorschreibt, grössere Mengen von Kochsalz der Reduktionsflüssigkeit zugegeben, so ist ein Zerfall von Kalomel zu erwarten.

Durch diese Überlegungen war Veranlassung zu der folgenden Versuchsreihe gegeben, die sich mit der Ermittlung derjenigen Kochsalzkonzentration befasst, die bei dem notwendigen Sublimatüberschuss (12 mg/ccm) in der Reduktionsflüssigkeit vorhanden sein kann, ohne Fehler zu veranlassen.

Als Ausgangslösung diente eine Lösung von 1·440 g Natriumformiat in 250 ccm, von der mittels einer 10 ccm-Pipette je 57·65 mg Natriumformiat für jeden Versuch entnommen wurden. Ferner erhielten die einzelnen Proben folgende gleichmässigen Zusätze:

3 g Natriumacetat,
1 Millimol Essigsäure und
21·2 ccm einer 5%igen Sublimatlösung, in denen sowohl die zur Umsetzung theoretisch notwendige Menge, als auch der genügende Überschuss von 12 mg Sublimat für jedes ccm der Reduktionsflüssigkeit enthalten war.

Tabelle 3 enthält die mit steigendem Kochsalzzusatz erhaltenen Ergebnisse. Hierbei ist zu beachten, dass das verwendete Natriumformiat nicht ganz 100%ig war und demzufolge auch bei den Versuchen ohne Kochsalz ein scheinbarer kleiner Verlust auftritt. Wie ersichtlich, bewirkt bereits ein Kochsalzgehalt von 20 mg/ccm (etwa 2%) darüber hinaus einen Fehler von 0·1 mg Ameisensäure (etwa 1 mg Kalomel), ein Kochsalzgehalt von etwa 10% (100 mg/ccm) einen Fehler von nahezu 1 mg Ameisensäure (etwa 10 mg Kalomel), wobei noch zu beachten ist, dass der gefundene Verlust nur dadurch entsteht, dass man Quecksilber an Stelle einer äquivalenten Menge Kalomel wägt, dass also die zersetzte Kalomelmenge ein Mehrfaches derjenigen beträgt, die aus der Wägung als Verlust gefunden wird. Die Zersetzung, die an den meist an der Oberfläche der Reduktionsflüssigkeit haftenden Quecksilberkügelchen schon vor der Wägung erkannt wurde, könnte nur durch weiter erhöhten Überschuss von Sublimat verhindert werden. Dieser müsste so gross bemessen sein, dass die Hauptmenge der Chlorionen zur Komplexbildung verbraucht ist. Auch Fincke hat den störenden Einfluss von Kochsalz bemerkt und schreibt zu dessen Vermeidung erhöhten Zusatz von Sublimat vor, erklärt aber irriger-

weise die Wirkung des Kochsalzes mit einer Zurückdrängung der Dissoziation des Sublimats und der damit verbundenen geringeren Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 3.

Einfluss von *Cl*-Ionen auf die gravimetrische Bestimmung der Ameisensäure.

Angewendet etwa 40 mg Ameisensäure als Natriumformiat; Sublimatüberschuss 12 mg/ccm.

Zugesetzte Menge *NaCl* mg/ccm	Gefundene Ameisensäure %	Minderbefund an Ameisensäure %	Minderbefund an Ameisensäure mg	Bemerkungen
—	99·7	0·3	0·12	entspr. dem Mindergehalt des Natriumformiats
—	99·6	0·4	0·16	
5	99·8	0·2	0·08	
5	99·6	0·4	0·16	
10	99·8	0·2	0·08	
10	99·6	0·4	0·16	
20	99·5	0·5	0·20	fehlerhaft
20	99·3	0·7	0·28	
50	99·2	0·8	0·32	
50	99·2	0·8	0·32	
100	97·9	2·1	0·88	
100	97·6	2·4	0·96	

In Verfolg obiger Überlegung wurden Versuche unter den gleichen Bedingungen wie die vorher erwähnten durchgeführt, in denen jedoch bei gleicher Konzentration an Kochsalz, die bei dem angewendeten Überschuss von Sublimat (12 mg/ccm) Fehler veranlasst hatte, jetzt die Menge des überschüssigen Sublimats noch weiter gesteigert wurde.

Angewendet etwa 40 mg Ameisensäure als Natriumformiat.

Zugesetzte Menge *NaCl* mg/ccm	$HgCl_2$ Überschuss mg/ccm	Gefundene Ameisensäure %	Gefundene Ameisensäure Mittelwert %
100	6	92·1	91·8
100	6	91·5	
100	12	97·9	97·8
100	12	97·6	
100	18	98·1	98·1
100	18	98·1	
28	5	98·5	98·5
28	5	98·5	
28	18	99·0	99·1
28	18	99·1	

Praktisch lässt sich also die durch zuviel Kochsalz bewirkte Zersetzung auch durch erhöhten Zusatz von Sublimat nur schwer vermeiden; es kann somit zu Fehlern Anlass geben, wenn in der Reduktionsflüssigkeit — einschliesslich des bei der Reaktion entstehenden — mehr als 1 g Natriumchlorid auf 100 ccm (1%) vorhanden ist.

Daher wäre es praktisch, bei der Herstellung der Sublimatlösung den die Auflösung des Salzes erleichternden Zusatz von Kochsalz wegzulassen und ausserdem bei den einzelnen Analysen auf einen Zusatz von Kochsalz ganz zu verzichten, wenn nicht Fincke eine reinigende Wirkung dieses Zusatzes auf den Kalomelniederschlag bei Bestimmungen in Nahrungsmitteln beobachtet hätte, die von anderen Forschern mehrfach bestätigt wurde. Das Kochsalz verhinderte hierbei das Ausfallen von Verbindungen organischer Säuren mit Quecksilber, die sonst den Kalomelniederschlag verunreinigten und zu falschen Resultaten Veranlassung gegeben hätten.

Es blieb zu ermitteln, ob bei den für diese Fälle gegebenen Vorschriften der Kochsalzzusatz so weit eingeschränkt werden kann, dass nach den eigenen Erfahrungen keine Fehler zu befürchten sind.

Zunächst wurde nachgeprüft, inwieweit die reinigende Wirkung des Kochsalzes bei den oben besprochenen Ausscheidungen von basischen Quecksilberchloriden in Betracht kommt; es ergab sich bei blind (d. h. ohne Formiat) durchgeführten Versuchen, dass 1 g Kochsalz auf 100 ccm der Reduktionsflüssigkeit die Abscheidung basischer Salze verhinderte. Da jedoch durch 1 Millimol Essigsäure derselbe Erfolg erzielt wird, kann für diesen Zweck der vorgeschlagene Kochsalzzusatz wegfallen. Übrigens ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Finckeschen Beobachtung über die unreine Beschaffenheit des Kalomels, besonders bei geringen Ameisensäuremengen, es sich im wesentlichen um die erwähnten basischen Quecksilbersalze handelte.

Bei Gegenwart von Salicylsäure zeigte sich indessen, dass durch Zugabe von 1 Millimol Essigsäure zur Reduktionsflüssigkeit das Ausfallen von Quecksilbersalicylaten zwar verringert, aber nicht ganz vermieden wurde, während Natriumchlorid — wahrscheinlich wieder infolge Komplexbildung — diesen Zweck vollkommen erreichte. Somit lässt sich bei Gegenwart von Salicylsäure die Verwendung von Kochsalz nicht umgehen, jedoch zeigte eine Reihe von Versuchen, dass die zuzusetzende Kochsalzmenge wesentlich verringert werden kann, wenn die Reaktionsflüssigkeit mit 1 Millimol Essigsäure angesäuert wird (vgl. Tabelle 4). Scheinbar braucht man nur so viel Kochsalz

Tabelle 4.

Einfluss von Salicylsäure auf die gravimetrische Bestimmung von Ameisensäure.

Blinde Versuche ohne Ameisensäure mit je 200 mg Salicylsäure in Form von Natriumsalicylat. Reduktionsvolumen 50 ccm.

NaCl mg/ccm	Essigsäure-zusatz Millimol	Natrium-acetat zusatz g	Ergebnisse
—	—	3	Nach 15 Min. gelber Niederschlag
—	1	3	„ 50 „ geringer Niederschlag
—	5	3	„ 2 1/2 Std. schwach gelblich-weisse Trübung
1	—	3	„ 2 Std. geringer Niederschlag
1	1	3	„ 3 „ Flüssigkeit klar
0·5	—	3	„ 15 Min. gelber Niederschlag
0·5	1	3	„ 3 Std. kein Niederschlag, keine Trübung
0·2	1	3	„ 1 „ schwacher weisslicher Niederschlag
0·2	1	1	„ 3 „ kein Niederschlag, keine Trübung

als zu einer Komplexbildung mit dem sonst ausfallenden Quecksilbersalicylate stöchiometrisch verbraucht wird, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung einen bestimmten Wert (etwa 10^{-6}) nicht unterschreitet, der durch Zusatz von 1 Millimol Essigsäure gewährleistet wird.

5. Abgeänderte Vorschrift.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich folgende abgeänderte Vorschrift für die Bestimmung von Ameisensäure nach dem Quecksilberverfahren:

Die Lösung von Ameisensäure oder Formiaten wird, falls sie sauer oder schwach alkalisch reagiert, in einem Erlenmeyerkolben mit reinem Natriumkarbonat[1]) oder Salzsäure neutralisiert; liegt eine stark alkalische Lösung vor, so muss zum Neutralisieren ameisensäurefreie Essigsäure verwendet werden[2]). Dann wird mit 1 ccm norm. Salzsäure angesäuert und mit 3 g festem kristallisierten Natriumacetat versetzt. Der Zusatz von Natriumacetat muss entsprechend erhöht, wenn mehr

---

[1]) Nicht mit Natronlauge, die häufig Spuren reduzierender Stoffe enthält!

[2]) Die Essigsäure des Handels ist nicht verwendbar, da sie immer erhebliche Mengen Ameisensäure enthält; reine Essigsäure wird durch Destillation von reinem Natriumacetat mit Phosphorsäure hergestellt.

als 100 mg, dagegen auf 1 g vermindert werden, wenn weniger als 5 mg Ameisensäure in der Probe zu vermuten sind. Das Quecksilberchlorid (in Form einer etwa 5%igen kochsalzfreien Lösung) wird in solcher Menge zugegeben, dass neben dem 12-fachen Gewicht der zu vermutenden Ameisensäure mindestens noch ein Überschuss von 12 mg $HgCl_2$ für jedes ccm der Gesamtflüssigkeit vorhanden ist. Deren Volumen wählt man zweckmässig zwischen 50 und 100 ccm, bei grossen Ameisensäuremengen auch höher. Enthält die zu untersuchende Lösung neben Ameisensäure noch Salicylsäure oder ähnliche organische Säuren, so wird auf jedes ccm des Gesamtvolumens noch etwa 1 mg reines Natriumchlorid hinzugefügt. Der Kolben wird mit einem Uhrglase bedeckt in einem lebhaft siedenden Wasserbade derart erhitzt, dass er wenigstens so weit, als er Flüssigkeit enthält, völlig vom Dampf umspült wird. Zu diesem Zwecke streift man einen oder zwei engere Ringe über den Kolben und befestigt ihn so, dass diese mit den übrigen Ringen des Wasserbades eine zusammenhängende Fläche bilden. Nach zweistündiger Erhitzung wird das ausgeschiedene Kalomel möglichst in einem Platinfiltertiegel (in Ermangelung eines solchen in einem mit Asbesteinlage versehenen Goochtiegel) gesammelt, mit 40—50° warmem Wasser und zuletzt mit Alkohol gut ausgewaschen. Man trocknet den Niederschlag $^3/_4$ bis 1 Stunde im Dampftrockenschrank (bei 95—100°). Durch Multiplikation seines Gewichts mit 0·09745 ergibt sich die Menge *HCOOH*.

Zur Wiederbenutzung der Platinfiltertiegel entfernt man die Hauptmenge des Niederschlags mit einem feinen Haarpinsel und den Rest durch Erhitzen der Tiegel unter dem Abzuge bis zur schwachen Rotglut. Stärkeres Erhitzen, sowie jede grob mechanische Behandlung der Tiegel ist zu vermeiden.

6. Bestimmung von Ameisensäure aus ätherischer Lösung.

Da in unseren weiteren Untersuchungen die Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther gemessen und zur Grundlage der Abtrennung der Ameisensäure von ätherunlöslichen Stoffen gemacht werden sollte, so war noch zu prüfen, ob die Gegenwart von Äther — namentlich bei ätherischen Ameisensäurelösungen, aber auch bei wässerigen, nur mit Äther gesättigten Ameisensäurelösungen — eine Änderung des Analysenverfahrens bedingt. Voraussetzung ist natürlich, dass der verwendete Äther auch nicht Spuren von reduzierenden Stoffen enthält, wovon wir uns stets überzeugten (der Äther war mit

Natrium behandelt, über Natrium destilliert und wiederholt mit Wasser gewaschen). Weiter war aber beim Einbringen der ätherischen Ameisensäurelösung ohne vorangehende Neutralisation in die Quecksilberlösung zu fürchten, dass während des Erhitzens mit dem verdampfenden Äther auch Ameisensäure verloren gehen könnte. Versuche, bei denen wässerige Ameisensäurelösung mit Ätherzusatz aus einem im Wasserbade langsam erhitzten Erlenmeyerkolben durch ein luftdicht aufgesetztes Glasrohr in eine mit etwas Natronlauge beschickte Vorlage destilliert wurde, ergaben im Destillat nach Abdampfen des Äthers, Ansäuerung und Prüfung mit Sublimat und Natriumacetat eine die Verunreinigungen der Natronlauge erheblich überschreitende grössere Menge Kalomel. War jedoch unter Anpassung an die bei der Analyse tatsächlich vorliegenden Bedingungen Natriumacetat im Destillierkolben neben der ätherischen Ameisensäure vorhanden, so konnte im Destillat keine Spur von Ameisensäure nachgewiesen werden. Die Schutzwirkung des Natriumacetats bestätigte sich durch unmittelbare quantitative Bestimmung bei Gegenwart von Äther.

115·32 mg Ameisensäure in wässeriger Lösung wurden in einem Erlenmeyerkolben neben den zur Umsetzung notwendigen Zusätzen (Sublimat, Natriumacetat, Essigsäure in den oben ermittelten Mengen) mit etwa 5 ccm Äther versetzt und ohne Rücksicht auf diesen analysiert. Dabei wurden in drei Versuchen 115·3, 114·9 und 114·9 mg Ameisensäure, im Mittel also 115·03 mg Ameisensäure wiedergefunden.

Ein irgendwie wesentlicher Verlust war also nicht zu beobachten. Übrigens zeigt auch eine Überschlagsrechnung, dass die Konzentration der freien Ameisensäure bei erheblichem Natriumacetatgehalt so gering ist, dass ihre Verdampfung nicht befürchtet zu werden braucht.

Man kann daher die Ameisensäurebestimmung in einer ätherischen oder ätherhaltigen wässerigen Lösung so ausführen, dass man die Pipette unter eine Lösung von Natriumacetat auslaufen lässt, die sich schon in dem zur Reduktion bestimmten Erlenmeyerkolben befindet. Nach Zusatz der weiteren zur Umsetzung notwendigen Reagentien wird dann die Analyse ohne Rücksicht auf den Äther durchgeführt.

Handelt es sich jedoch um grössere Äthermengen, so erscheint die quantitative Entfernung der Ameisensäure daraus durch blosses Einfliessenlassen in Natriumacetatlösung nicht genügend sicher, und da auch das dann notwendige Abdampfen dieser grösseren Äthermengen unbequem wäre, so wird die Ameisensäure zweckmässiger aus dem zur Analyse bestimmten Anteil der ätherischen Phase in einem

kleinen Scheidetrichter mit Natriumacetatlösung ausgeschüttelt, wobei das Natriumacetat sich mit der Ameisensäure unter Bildung von Essigsäure umsetzt. Verwendet man für die Ausschüttelung die ohnehin zur Analyse notwendige Menge Natriumacetat — gewöhnlich 3 g — in drei Teilen von je 1 g in je etwa 5 ccm Wasser, so zeigt eine Überschlagsrechnung, dass dabei die Ameisensäure praktisch vollkommen aus dem Äther entfernt wird; schon bei einer Ausschüttelung verbleibt bei mittlerem Ameisensäuregehalt nur etwa 1 % der Gesamtameisensäure im Äther. Zur Entfernung der Reste der Natriumacetatlösung aus dem Trichterrohr wird zweckmässig nach der dritten Ausschüttelung noch zweimal mit wenig Wasser nachgewaschen. In den vereinigten wässerigen Auszügen wird dann die Ameisensäure wie sonst — nur unter Weglassung des bereits zugegebenen Natriumacetats — analysiert.

Gleichzeitig erreicht man durch dieses Verfahren eine Trennung der Ameisensäure von anderen schwach sauren oder neutralen Substanzen, die noch im Äther enthalten sein und eine Störung bei der Analyse hervorrufen könnten. Alle etwa im Äther befindlichen Säuren, die stärker sind als Essigsäure, setzen sich allerdings neben der Ameisensäure ebenfalls mit Natriumacetat um und gelangen mit in die Reduktionsflüssigkeit.

Zusammenfassung.

1. Die gravimetrische Bestimmung der Ameisensäure nach dem Quecksilberverfahren wurde durch ständige Anwendung von Platinfiltertiegeln und durch einige andere Änderungen in der äusseren Behandlungsweise verfeinert.

2. Zu einer genauen Bestimmung ist neben der stöchiometrisch notwendigen Menge ein Überschuss an Sublimat von 12 mg $HgCl_2$ auf jedes Kubikzentimeter der Reduktionsflüssigkeit erforderlich.

3. Bei der Bestimmung kleiner Ameisensäuremengen (unter 20 mg) muss zur Verhinderung von basischen Ausscheidungen der Reduktionsflüssigkeit 1 Millimol Salzsäure zugesetzt werden; zur Bestimmung von Ameisensäuremengen unter 5 mg muss der Zusatz von Natriumacetat von 3 g auf 1 g verringert werden.

4. Ein Kochsalzgehalt bis zu 10 mg $NaCl$ auf jedes Kubikzentimeter der Reduktionsflüssigkeit stört den quantitativen Verlauf der Bestimmung nicht, wenn der notwendige Sublimatüberschuss vorhanden ist; grössere Mengen von Chloriden bewirken Fehler.

5. Der störende Einfluss von Salicylsäure bei der Bestimmung kann durch geringe Mengen Kochsalz behoben werden, wenn gleichzeitig 1 Millimol Salzsäure zugesetzt wird.

6. Die auf Grund der Untersuchungen abgeänderte Analysenvorschrift erlaubt, Ameisensäure in wässeriger Lösung sehr genau zu bestimmen. Selbst Ameisensäuremengen von etwa 1 mg wurden bis auf Bruchteile eines Zehntelmilligramms genau wiedergefunden.

7. In Äther gelöste Ameisensäure wird zweckmässig im Scheidetrichter mit wässeriger Natriumacetatlösung ausgeschüttelt und in dieser wie gewöhnlich bestimmt.

Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure.

II. Mitteilung[1]: Die elektrolytische Dissoziation der Ameisensäure.

Von

Fr. Auerbach und H. Zeglin.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes in Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 22.)

1. Ältere Untersuchungen.

Obgleich die Ameisensäure als schwächere Säure in wässeriger Lösung nur wenig dissoziiert ist, so war doch für die später beschriebenen Messungen der Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther ihre elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen und damit die Kenntnis der Dissoziationskonstante notwendig. Die in der Literatur darüber vorhandenen Angaben haben jedoch bisher diese Konstante nicht mit der gleichen Zuverlässigkeit und Genauigkeit ergeben, wie es bei anderen Säuren möglich war. So fand W. Ostwald[2]) mit steigender Verdünnung eine Abnahme von k um etwa 10% (von $2{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$ bis $1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$), welchen Gang er auf eine Zerstörung der Säure an den platinierten Elektroden zurückführt. Dagegen glaubt S. Arrhenius[3]), der den Gang der Dissoziationskonstante in derselben Richtung ebenfalls beobachtete, diesen nicht auf eine Zerstörung zurückführen zu können, zieht jedoch daraus keine weiteren Schlüsse. J. H. van 't Hoff und L. Th. Reicher[4]), deren Messungen denen Ost-

---

1) I. Mitteilung siehe vorstehend.

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 174 (1889).

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 3 (1890).

4) J. H. van 't Hoff und L. Th. Reicher, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 781 (1888).

walds noch vorangingen, hatten die Zerstörung der Ameisensäure an den platinierten Elektroden teils durch schnelles Arbeiten, teils durch Benutzung blanker Elektroden zu vermeiden gesucht, konnten jedoch den Gang nur einschränken, nicht ganz vermeiden. Sie fanden zwischen den Verdünnungen 10 bis etwa 800 Liter k von $2{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$ bis $1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$ abnehmend, wobei ein herausfallender Wert unberücksichtigt bleiben musste; ihre Messungen in noch verdünnteren Lösungen erscheinen nicht zuverlässig genug. H. Jahn[1]) beruft sich zur Erklärung derselben Erscheinung bei eigenen Versuchen auf die von Ostwald vermutete Zerstörung an den platinierten Elektroden. J. Fanjung[2]) bezweckte bei seinen Leitfähigkeitsmessungen lediglich den Einfluss des Druckes auf die Dissoziationskonstante der Ameisensäure festzustellen; die drei von ihm bei einer Atmosphäre Druck gemessenen Werte für die Verdünnungen 4, 16 und 256 führen zum gleichen Wert der Dissoziationskonstante ($k = 2{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$). Im Jahre 1920 hat J. M. Kolthoff[3]) in einer einzelnen Versuchsreihe durch Benutzung eines Leitfähigkeitsgefässes nach Washburn mit sehr schwach platinierten Goldelektroden den Gang der Konstante praktisch verhindert; jedoch lassen seine dürftigen Angaben keine sicheren Schlüsse zu[4]).

Wenn auch die aus den genannten Untersuchungen sich ergebende Grösse der Dissoziationskonstante der Ameisensäure, $k =$ etwa $2 \cdot 10^{-4}$, für die beabsichtigten Verteilungsmessungen genügt hätte, so wurde doch die Gelegenheit benutzt, um die bisher beobachteten Störungen aufzuklären und die Konstante nochmals möglichst genau zu bestimmen.

Um in den Ausdruck für die elektrolytische Dissoziationskonstante

$$k = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}$$

ausser den unmittelbar gemessenen Werten λ, der molekularen Leitfähigkeit bei der Konzentration c (Mol/Liter), noch λ_∞, die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, d. h. bei vollständiger Dis-

[1]) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 85 (1895).

[2]) J. Fanjung, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 696 (1894).

[3]) J. M. Kolthoff, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **111**, 49 (1920).

[4]) Es fehlen Mitteilungen über die zeitliche Konstanz der gemessenen Werte, über die Gehaltsbestimmung der benutzten Säure und über die Art der Verdünnung; ferner darüber, warum die Leitfähigkeit des Wassers in Abzug gebracht und welcher Wert für λ_∞ der Ameisensäure bei 18° in Rechnung gesetzt wurde. Die von Kolthoff angegebenen α-Werte scheinen durch Rechen- oder Druckfehler entstellt zu sein. Die Kapazität des benutzten Leitfähigkeitsgefässes ist nur mit zwei geltenden Ziffern angegeben.

soziation der Säure einsetzen zu können, war noch die Kenntnis der Leitfähigkeit eines Salzes der Ameisensäure, am bequemsten des Natriumformiats, erforderlich. Diese ist von W. Ostwald[1], von H. Jahn[2] und einigen anderen ermittelt worden, deren Resultate jedoch, aus später erwähnten Gründen, nicht als zuverlässig genug erscheinen, um sie ohne Nachprüfung für die vorliegende Arbeit verwerten zu können; z. B. hat Jahn unter der irrigen Annahme, dass in einer $^1/_{200}$ norm. Natriumformiatlösung bereits der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit erreicht sei, die Beweglichkeit des Formiations aus den Messungen an einer solchen Lösung berechnet.

2. Eigene Messungen.

a) Apparatur.

Die eigenen Messungen der Leitfähigkeit von Natriumformiat und Ameisensäure wurden nach der Methode von Kohlrausch, mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Als Vergleichswiderstand diente ein Stöpselrheostat (Keiser & Schmidt), als Messdraht eine Kohlrausch-sche Walzenbrücke; beide Geräte wurden nach bekannten Verfahren kalibriert und die kleinen Korrektionen bei jeder einzelnen Messung berücksichtigt. Jede Messung wurde mit drei verschiedenen Vergleichswiderständen derart ausgeführt, dass die abgelesenen Punkte auf dem Messdraht etwa zwischen 300 und 700 lagen, und von den so gefundenen Widerstandswerten der Lösung wurde das Mittel genommen. Bei Messung kleiner Widerstände, wie sie sich bei konzentrierten Lösungen ergaben, kamen die Widerstände der Zuleitungsdrähte, wenn sie auch möglichst klein gewählt waren, noch in Betracht. Sie wurden daher durch Messung ermittelt (0·0078 Ω und 0·047 Ω) und bei der Berechnung berücksichtigt. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösung diente ein Widerstandsgefäss aus Jenaer Glas von Pyknometerform, mit einem Inhalt von etwa 150 ccm. Die vertikal angebrachten Elektroden (4·5 $\times$ 3 cm) aus platiniertem Platin waren durch Glasstäbchen im Abstand von etwa 0·8 cm befestigt. Die Stromzuführung wurde durch praktisch widerstandslose Quecksilberkontakte besorgt, in die amalgamierte Kupferdrähte eintauchten. Als Temperaturbad diente ein etwa 200 Liter fassender, mit Rührwerk versehener Wasserthermostat, dessen Temperatur durch einen mit Chlorcalciumlösung gefüllten Gasregulator auf 18° ± 0·02° gehalten wurde. Da der Wärmeaustausch

[1] Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 845 (1888).
[2] Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 83 (1895).

durch die gläsernen Wände des Leitfähigkeitsgefässes sich nur langsam vollzieht, wurde zur Vermeidung der durch die Stromwärme bedingten Temperaturerhöhung bei jeder Messung nach ungefährer Einstellung einige Minuten gewartet und erst dann durch kurzes Schliessen des Stromes der endgültige Wert abgelesen.

Das für die Messungen benutzte Wasser war nach den Angaben und mit dem Destillationsapparat von Th. Paul[1]) hergestellt und gereinigt und hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa$ = etwa $0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ bis $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$, die auch bei Aufbewahrung über zwei Monate hinaus sich höchstens bis $1 \cdot 10^{-6}$ steigerte. Zum grössten Teil konnte diese Steigerung durch erneutes Durchleiten von sorgfältig gereinigter, kohlensäure- und ammoniakfreier Luft wieder rückgängig gemacht werden. Da erfahrungsgemäss diese kleine Leitfähigkeit zum grössten Teil noch von Kohlensäure herrührt, wurde die Leitfähigkeit des Wassers nur bei den Messungen von Natriumformiatlösungen, nicht aber bei solchen von Ameisensäure in Abzug gebracht, da im letzten Falle praktisch vollkommene Zurückdrängung der Dissoziation der Kohlensäure durch die stärkere Ameisensäure anzunehmen ist.

Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefässes wurde bei der Versuchstemperatur von 18° vor und nach jeder Versuchsreihe mit $^1/_{50}$, später $^1/_{100}$ norm. Lösungen von Kaliumchlorid ermittelt, die nach den Angaben von Kohlrausch und Holborn[2]) aus reinstem Kaliumchlorid (Kahlbaum, puriss.) durch Lösen in geeichten Messgefässen mit Leitfähigkeitswasser bei 18° hergestellt und deren spezifische Leitfähigkeit zu 0·002397 und 0·001225 angenommen wurde[2]).

b) Leitfähigkeit von Natriumformiat.

Das für die Messungen verwendete Natriumformiat (Kahlbaum, puriss.) wurde möglichst vollkommen getrocknet (bei 96—100°) und erwies sich als so rein, dass es ohne weiteres zur Verwendung kommen konnte.

0·1639 g $HCOONa$	ergab	0·1711 g Na_2SO_4	=	33·80 % Na
0·2312 g $HCOONa$	„	0·2415 g Na_2SO_4	=	33·82 % Na
0·2775 g $HCOONa$	„	0·2898 g Na_2SO_4	=	33·82 % Na
0·2379 g $HCOONa$	„	0·2483 g Na_2SO_4	=	33·80 % Na
			Mittel:	33·81 % Na

Der Mittelwert von 33·81 % Natrium entspricht 67·65 % Ameisensäure oder 99·98 % Natriumformiat.

[1]) Th. Paul, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 179 (1914).

[2]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Berlin 1916, 2. Aufl., S. 76, 77 und 218.

Eine grössere Anzahl von Formiatbestimmungen an demselben Salz ergaben in guter Übereinstimmung damit einen Gehalt von 99·8% Natriumformiat. Da die Analysen auf Formiat einige Tage später ausgeführt wurden als die Natriumbestimmungen, und das Natriumformiat etwas hygroskopisch ist, kann man den kleinen Fehlbetrag der Formiatbestimmungen gegenüber den Natriumbestimmungen auf einen geringen Wassergehalt zurückführen, zumal nach längerem Aufbewahren sich ein Gehalt von etwa 99·7% Formiat ergab.

Zur Herstellung der Verdünnungen wurde meist so verfahren, dass die untersuchte Lösung mit einer Pipette in einen mit derselben Pipette geeichten Messkolben gebracht und durch Auffüllung genau auf das doppelte Volumen verdünnt wurde. Da sich jedoch später die Notwendigkeit herausstellte, wegen der bei der Messung eintretenden Veränderungen die tatsächliche Konzentration jedesmal zu bestimmen, so wurden gewöhnlich nach der Widerstandsmessung zwei gravimetrische Ameisensäurebestimmungen der aus dem Elektrodengefäss entnommenen Lösung nach dem in unserer I. Mitteilung beschriebenen Verfahren ausgeführt und diese der Rechnung zugrunde gelegt. Die Leitfähigkeit von Natriumformiatlösungen wurde in den Verdünnungen 8 bis 1024 Liter/Mol festgestellt. Grössere Verdünnungen wurden nicht untersucht, weil in solchen, wie oft übersehen wird, die Fehler z. B. durch die Leitfähigkeit des Wassers, unter Umständen auch durch Hydrolyse, schon derart ins Gewicht fallen, dass die dabei erhaltenen Resultate keinen Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit mehr machen können. Für solche Zwecke ist es erforderlich, mit wesentlich verfeinerten Methoden zu arbeiten[1]. In bezug auf die vorliegenden Messungen zeigte sich in einer Überschlagsrechnung, dass die Hydrolyse des Natriumformiats in einer $^1/_{1000}$ norm. Lösung nur etwa 0·02% des vorhandenen Formiats beträgt und daher vernachlässigt werden kann.

Als Ausgangslösung für die folgenden Messungen diente eine Lösung von 8·4992 g des beschriebenen Natriumformiats in einem Liter. Gleich bei den ersten Messungen zeigte es sich, dass die Leitfähigkeit, besonders bei verdünnten Lösungen, während der Versuchsdauer merklich abnahm. Beispielsweise wurden bei Messung einer $^1/_{1024}$ norm. Lösung in einem Abstand von je etwa 20 Minuten folgende Messdrahtpunkte abgelesen:

313·5, 310·8, 309·8,

wobei abnehmende Zahlen einer nahezu proportionalen Abnahme der Leitfähigkeit entsprechen. Da Temperaturschwankungen nicht in Be-

[1]) Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 106, 122, 150 (1918); H. J. Weiland, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 131 (1918).

tracht kamen, wurde eine Zersetzung von Formiat vermutet, die dann ähnlich wie die schon früher beobachtete Zerstörung von Ameisensäure durch Oxydation hervorgerufen sein konnte. Merkwürdigerweise finden sich in der Literatur über Leitfähigkeitsmessungen an Natriumformiatlösungen keinerlei Angaben derartiger Beobachtungen, während bei Ameisensäure jeder Forscher auf die vermutliche Zerstörung hinweist. Die Ursache der Zersetzung konnte, da auch verdünnte Natriumformiatlösungen an sich lange Zeit unverändert bleiben, entweder im Stromdurchgang oder in einer Wirkung der Elektroden als solcher zu suchen sein. Bei diesbezüglichen Messungen ergab sich, dass selbst nach 15 Minuten andauerndem Wechselstromdurchgang keine grössere Abnahme der Leitfähigkeit als in derselben Zeit ohne Strom festzustellen war, so dass nur Wirkungen des Platinmohrs in Frage kamen. Blieb nun eine Lösung von Formiat im verschlossenen Elektrodengefäss etwa einen Tag stehen, so stellte sich nach dieser Zeit konstante Leitfähigkeit ein. Unter der Voraussetzung, dass vom Platinmohr adsorbierter Sauerstoff die Zerstörung bewirkte, war dieser nach der angegebenen Zeit offenbar verbraucht. Tatsächlich gelang es auch, durch erneute Luftzufuhr die Zersetzung weiter zu treiben, und damit war der Sauerstoff als wahrscheinlichster Urheber festgestellt.

Als Oxydationsprodukt von Natriumformiat kam Natriumbikarbonat in Betracht. Durch Erhitzen einer aus dem Elektrodengefäss entnommenen Lösung mit Bariumchlorid liess sich in der Tat eine Trübung von Bariumkarbonat hervorrufen. Um Anhaltspunkte über die Menge des zersetzten Formiats zu gewinnen, wurde die Bestimmung des Bikarbonats quantitativ durchgeführt. Die zu untersuchende Lösung wurde zu diesem Zweck mit Bariumchlorid einige Minuten zum Kochen erhitzt, darauf das ausgeschiedene Bariumkarbonat auf einem Filterchen gesammelt und nach gutem Auswaschen mit destilliertem Wasser mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure titriert. Daneben wurde in einem anderen Teil derselben Lösung das Formiat quantitativ bestimmt.

Eine an Natriumformiat vorher ungefähr $^1/_{256}$ norm. Lösung hatte über Nacht im Leitfähigkeitsgefäss gestanden und wurde dann, als sich Konstanz der Leitfähigkeit zeigte, 15 Minuten mit einem schwachen Luftstrome gerührt. Nach weiteren 30 Stunden war die Leitfähigkeit wesentlich gesunken. Die Analysen dieser Lösung lieferten folgende Ergebnisse:

Ursprünglich	in 100 ccm	0·391 Millimol	Formiat
Nach Stehen im Leitfähigkeitsgefäss	in 100 „	0·177 „	HCO_2
		0·208 „	HCO_3
	zusammen	0·385 Millimol	

Während bei dieser Lösung also schon über die Hälfte des Formiats zerstört war, wurden bei einer ähnlich behandelten, an Formiat ursprünglich $^1/_{1024}$ norm. Lösung nur noch etwa 4% des Formiats wiedergefunden.

Aus diesen Untersuchungen war zu schliessen, dass bei früheren, wohl stets mit platinierten Elektroden vorgenommenen Messungen der Leitfähigkeit von Natriumformiatlösungen die Resultate zum mindesten etwas entstellt sein mussten. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Leitfähigkeit des Natriumbikarbonats etwa $^5/_6$ derjenigen des Natriumformiats beträgt, so dass die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen durch die eintretende Zerstörung viel weniger beeinflusst wird, als dem Grade der Zerstörung entspricht. Bei einer Zerstörung von 6% des vorhandenen Formiats wird in der Leitfähigkeit ein Fehler von nur etwa 1% vorhanden sein. Aus diesem Grunde war wohl bei früheren Messungen die Zerstörung übersehen worden. Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei Lösungen von Ameisensäure, wo für jede oxydierte Molekel H_2CO_2 eine Molekel H_2CO_3 entsteht. Da diese bei Gegenwart der starken Ameisensäure den Strom kaum leitet, so ist der entstehende Fehler etwa sechsmal so gross wie bei Formiat. Dies zeigte sich bei solchen sauren Lösungen in einer wesentlich grösseren Abnahme der Leitfähigkeit.

Als Ort der Oxydation ist also der Platinmohr anzusehen, an dessen grosser Oberfläche bekanntlich zahlreiche Reaktionen infolge Adsorption von Sauerstoff oder anderen Gasen besonders kräftig verlaufen. Schon Döbereiner[1]) hatte gefunden, dass konz. Ameisensäure beim Auftropfen auf Platinmohr mit zischendem Geräusch zu Kohlensäure oxydiert wird, wobei die entstehende Wärme ausreicht, um nach kurzer Zeit den Platinmohr wieder trocken erscheinen zu lassen, und dass selbst Formiate in wässeriger Lösung durch den Platinmohr in Karbonate übergeführt werden.

Die platinierten Elektroden nehmen offenbar vor der Füllung des Gefässes eine erhebliche Menge Sauerstoff auf, der dann beim Einbringen der reduzierenden Flüssigkeit sofort in Tätigkeit tritt. Daher würde auch schnelles Arbeiten bei der Leitfähigkeitsmessung nicht zum Ziele führen, weil in der zum Temperaturausgleich notwendigen Zeit schon ein wesentlicher Teil der Reaktion vollendet ist. Wenn die Lösung im Elektrodengefäss nicht gerührt wurde, zeigten sich dabei Schwankungen des Widerstandes, die offenbar daher rührten, dass

---

[1]) Döbereiner, Ann. d. Pharmazie **14**, 11 (1835).

zunächst das Formiat in unmittelbarer Nähe der Elektroden zerstört wurde und erst allmählich — oder durch Schütteln — ein Konzentrationsausgleich stattfand. Nach einiger Zeit stellt sich annähernde Konstanz des Widerstandes ein, weil dann der Sauerstoff der Elektroden im wesentlichen verbraucht ist und die Zerstörung von Formiat weiterhin nur langsam durch den aus der Lösung an die Elektroden herandiffundierenden Sauerstoff vor sich geht. Aus mehreren Analysen ging hervor, dass bis zum Verbrauch des Elektrodensauerstoffes stets ungefähr die gleiche Ameisensäuremenge — unabhängig von ihrer Konzentration — oxydiert wurde, entsprechend einer an den Elektroden verfügbaren Sauerstoffmenge von 1·2—1·8 ccm = etwa 1·8—2·4 mg Sauerstoff.

Als nach einer Reparatur des Leitfähigkeitsgefässes, bei der die Elektroden erhitzt worden waren, der Platinmohr infolge Zusammensinterns, wobei er eine graue Farbe angenommen hatte, an Oberfläche und damit an Reaktionsfähigkeit eingebüsst hatte, war auch die Oxydation des Formiats und der Ameisensäure etwas geringer[1]).

Es lag daher nahe, ein Leitfähigkeitsgefäss mit blanken Platinelektroden zu benutzen, da bei einem solchen adsorbierter Sauerstoff nicht zu fürchten war; jedoch liessen die dabei nur unscharf zu bestimmenden Tonminima — besonders bei der Kapazitätsbestimmung selbst mit 0·01 norm. *KCl*-Lösung — nicht genügend genaue Messungen zu. So erschien es angezeigt, die Vorteile der platinierten Elektroden beizubehalten und lieber den störenden Sauerstoff unschädlich zu machen.

Zu diesem Zwecke wurde Behandlung der feuchten Elektroden mit Wasserstoff angewandt, der den adsorbierten Sauerstoff innerhalb kurzer Zeit — etwa zwei Stunden — unter erheblicher Wärmeabgabe vollkommen zu Wasser verbrannte. (Bei den durch Erhitzen grau und weniger reaktionsfähig gewordenen Elektroden genügte die zweistündige Behandlung mit Wasserstoff nicht mehr; es wurde nun das Gefäss jedesmal über Nacht mit Wasserstoff gefüllt stehen gelassen.) Daneben wurde, um völlig sicher zu gehen, auch der in der Lösung befindliche Sauerstoff durch Wasserstoff ausgetrieben, indem ein langsamer Gasstrom — etwa zwei Blasen in der Sekunde —, der durch Vorwaschen mit derselben Lösung auf die gleiche Wasserdampfspannung gebracht war, so dass Konzentrationsänderungen nicht befürchtet zu werden brauchten, durch die zu untersuchende Lösung geleitet wurde.

---

[1]) Vgl. R. Wright und R. C. Smith, Journ. Chem. Soc. **119**, 1683 (1921).

Für diesen Zweck benutzter Wasserstoff musste so rein sein, dass eine Verschlechterung des Leitfähigkeitswassers bei der Durchgasung nicht zu befürchten war. Zur Darstellung diente ein Kippscher Apparat, der mit forensischem Zink und arsenfreier Schwefelsäure gefüllt und zur Druckerhöhung mit einem Steigrohr versehen war. Das entwickelte Gas wurde nach Erfahrungen des einen von uns[1]), der früher Wasserstoff für ähnliche Zwecke benutzt hatte, mit Lösungen von Kaliumpermanganat, Bleinitrat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat[2]), Natronlauge und Wasser in der angegebenen Reihenfolge gewaschen und erwies sich in einigen Versuchen als so rein, dass nach etwa zweistündigem Einleiten in Leitfähigkeitswasser dessen Leitfähigkeit eher verringert als vergrössert wurde.

In der Tat gelang es auf diese Weise, eine Oxydation des Formiates praktisch völlig zu unterbinden. Z. B. wurde eine $^1/_{256}$ norm. Natriumformiatlösung mit diesem Wasserstoff 5 Stunden behandelt, in das schon zuvor mit Wasserstoff gefüllte Elektrodengefäss unter tunlichster Vermeidung von Luftzutritt eingefüllt und darauf ihr Verhalten bei der Leitfähigkeitsmessung beobachtet. Der Widerstand blieb nun innerhalb 20 Stunden konstant.

Bei späteren Versuchen, bei denen die zu untersuchende Lösung nur 1—2 Stunden mit Wasserstoff behandelt worden war, zeigte sich, dass zuweilen noch geringe Reste von Sauerstoff in der Lösung oder an den Elektroden verblieben waren oder aber beim Umfüllen in das Leitfähigkeitsgefäss sich nachträglich gelöst hatten und dann bei der Messung — namentlich von Ameisensäurelösungen — durch unwesentliche Abnahme der Leitfähigkeit und durch die oben erwähnten, auf örtliche Konzentrationsschwankungen zurückzuführenden Unregelmässigkeiten sich bemerkbar machten. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde die zu untersuchende, mit Wasserstoff behandelte Lösung, nachdem sie sich bereits im Leitfähigkeitsgefäss befand, nochmals durch einen schwachen Wasserstoffstrom gerührt, wobei die Blasen — etwa zwei in der Sekunde — durch den Zwischenraum der Elektroden hindurchzugehen gezwungen waren. So wurden Konzentrationsschwankungen in der Lösung ausgeglichen und gleichzeitig auch die beim Umfüllen sich immer in Spuren lösende Luft wieder entfernt. Auch dabei wurde natürlich der Wasserstoff mit einer Lösung desselben

[1]) Fr. Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217 (1904).

[2]) Vorteilhaft verwendet man $^1/_{500}$ bis $^1/_{100}$ norm. Silbernitratlösung, da stärkere Lösungen sich mit Wasserstoff unter Ausscheidung von Silber umsetzen und Arsengehalt des Wasserstoffs vortäuschen können.

Gehaltes vorgewaschen. Zur Kontrolle der Konzentration wurde jede der untersuchten Lösungen nach der Messung analysiert und die erhaltenen Werte zur Berechnung benutzt.

Von der grossen Anzahl der Messungen sind in der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 5) nur diejenigen enthalten, die mit allen beschriebenen Vorsichtsmassregeln durchgeführt wurden und bei denen auch die für eine genaue Analyse in unserer I. Mitteilung aufgestellten Bedingungen erfüllt waren. Unbedenklich konnten auch einige Bestimmungen mit berücksichtigt werden, bei denen aus den Analysen vor und nach der Messung sich eine sehr geringe Oxydation ergab. Dabei wurde die geringe Leitfähigkeit des Bikarbonats, dessen Konzentration aus der Differenz der Analysen vor und nach den Messungen bekannt war, als Korrektion (von der Grösse, wie etwa die des Leitfähigkeitswassers) in Abzug gebracht; die so berichtigten Werte stimmten mit den übrigen gut überein.

Tabelle 5.

Leitfähigkeit von Natriumformiat in wässeriger Lösung bei $18.0 \pm 0.02^\circ$ (vgl. Fig. 1 und 2).

Die Leitfähigkeit des Wassers ist mit $\varkappa_w = 0.6$ bis $0.8 \cdot 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

Annähernde Verdünnung v Liter/Mol	Genauer Natriumformiatgehalt c Mol/Liter	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ rez. Ohms	Molekulare Leitfähigkeit λ	
			Einzelwerte	Mittelwerte
8	0.1246	8.9461	71.82	71.82
16	0.06224	4.7325	76.04	76.04
32	0.03107	2.4686	79.46	79.46
64	0.01548	1.2737	82.26	82.26
128	0.007692	0.6501	84.52	84.26
128	0.007742	0.6551	84.00	
256	0.003859	0.3325	86.15	86.21
256	0.003988	0.3437	86.18	
256	0.004005	0.3456	86.29	
512	0.002000	0.1749	87.43	87.44
512	0.001989	0.1739	87.44	
1024	0.000986_0	0.08734	88.58	88.63
1024	0.000973_3	0.08632	88.69	

Beispielsweise ergab sich für eine Lösung von der Konzentration $c = 0.004005$, von der Parallelversuche angesetzt wurden, aus den Analysen nach der Messung einmal die fast ungeänderte Konzentration $c = 0.004006$ und bei einer zweiten Probe mit geringer Oxydation $c = 0.003988$. Daraus berechnet sich

für den ersten Versuch . . . . . . λ zu 86.29,

für den zweiten Versuch mit Korrektur λ zu 86.18,

wogegen, wenn die Korrektion für Bikarbonat bei der zweiten Bestimmung nicht angebracht würde, λ gleich 86·57 folgen würde.

Nach Kohlrausch geben die Leitfähigkeiten ein-einwertiger Salze organischer Säuren, wenn sie in einer graphischen Darstellung gegen die Kubikwurzeln aus der Konzentration (die sogenannte lineare Konzentration) aufgetragen werden, eine nahezu gerade Linie (vgl. Fig. 1). Diese einfache Abhängigkeit gilt jedoch nicht mehr für die verdünntesten Lösungen. Vielmehr zeigt sich bei diesen nach Kohlrausch eine lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration (vgl. Fig. 2). Zur Extrapolation von λ_∞ müsste man die Kubikwurzel-

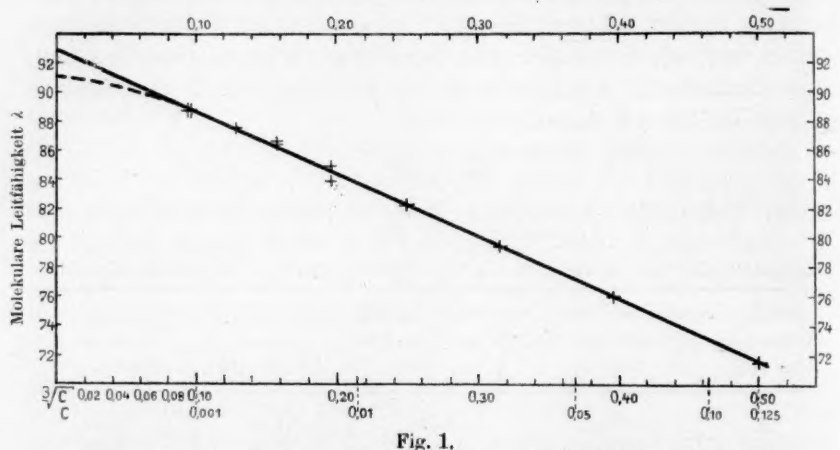


Fig. 1.
Molekulare Leitfähigkeit von Natriumformiat in wässeriger Lösung bei 18° gegen die Kubikwurzel aus der Konzentration (vgl. Tabelle 5).

kurve nach der Ordinatenachse hin sich etwas nach unten krümmen lassen, wofür auf Grund der theoretischen Überlegungen und Berechnungen von F. Hertz[1]) neuerdings R. Lorenz[2]) ein graphisches Verfahren angegeben hat. Aber abgesehen davon, dass die Grundlagen der Theorie von Hertz noch keineswegs als gesichert gelten können, würde die Anwendung dieses Extrapolationsverfahrens mindestens noch die Messung der Leitfähigkeit bei 2000 Liter Verdünnung verlangen. Da eine solche für Formiatlösungen aus den oben angegebenen Gründen nicht mehr genau genug gewesen wäre, musste das einfache Verfahren von Kohlrausch — Extrapolation durch Verlängerung der Quadrat-

[1]) F. Hertz, Ann. d. Physik [4] **37**, 37 (1912).
[2]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **118**, 209 (1921).

wurzelgeraden bis zu $c = 0$ — angewendet werden, was sicher nur einen unwesentlichen Fehler in sich schliessen kann.

Für unendliche Verdünnung ergibt sich so bei 18° (vgl. Fig. 2)

$$\lambda_{\infty} = 91.$$

Nach Abzug der Beweglichkeit des Natriumions bei 18°

$$l_{Na^{\cdot}} = 43{\cdot}5 \text{ [1]}$$

bleibt für die Beweglichkeit des HCO_2'-Ions

$$l_{HCO_2'} = 47{\cdot}5$$

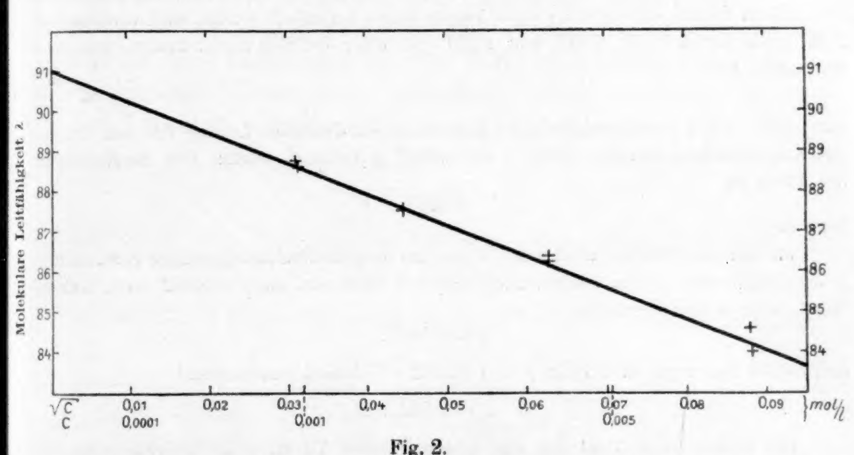


Fig. 2.
Molekulare Leitfähigkeit von Natriumformiat in wässeriger Lösung bei 18° gegen die Quadratwurzel aus der Konzentration (vgl. Tabelle 5).

und mit der des Wasserstoffions = 315 [1]) folgt für das Leitvermögen der Ameisensäure bei 18° und unendlicher Verdünnung

$$\lambda_{\infty} = 47{\cdot}5 + 315 = 362{\cdot}5.$$

c) Leitfähigkeit von Ameisensäure.

Entsprechende Messungen, wie die an Natriumformiatlösungen wurden an solchen von Ameisensäure, jedoch schon von der Verdünnung 4 Liter ab bis 1024 Liter angestellt. Als Ausgangsmaterial wurde eine wasserfreie Ameisensäure (Kahlbaum, puriss. in zugeschmolzenen Glasgefässen) benutzt und nach einigen Versuchen durch

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Berlin 1916, 2. Aufl., S. 214.

Ausfrierenlassen, Abtropfen und zweimalige fraktionierte Destillation des festen Anteiles gereinigt; obwohl ein Temperaturgang während der Destillation kaum zu beobachten war, wurden doch nur die mittleren Anteile zur Leitfähigkeitsmessung verwendet. Für Kontrollversuche diente schliesslich eine aus reinem Natriumformiat durch Weinsäure ausgetriebene Ameisensäure. Die Reinheit der verwendeten Säuren wurde durch azidimetrische Titration und quantitative Bestimmung nach dem Quecksilberverfahren geprüft und ergab sich aus der Übereinstimmung der bei beiden Methoden gefundenen Werte.

Von der ursprünglichen Kahlbaumschen Säure, aus der durch Auffüllen mit kohlensäurefreiem Wasser eine etwa $^1/_4$ norm. Ameisensäure hergestellt worden war, verbrauchten 5·6273 ccm davon 13·20, 13·19 und 13·20 ccm einer 0·10650 norm. Lauge, was einer Normalität von

$$0{\cdot}2498$$

entspricht. Zwei gewichtsanalytische Bestimmungen derselben Lösung lieferten bei Anwendung derselben Mengen 0·6619 g und 0·6611 g Kalomel, woraus sich die Normalität der Säure zu

$$0{\cdot}2490$$

berechnet.

Bei der aus Natriumformiat mit Weinsäure hergestellten Ameisensäure verbrauchten je $3 \times 5{\cdot}6273$ ccm in zwei Proben 22·95 ccm und 22·99 ccm einer 0·10662 norm. Natronlauge, woraus sich berechnet

$$c = 0{\cdot}1449,$$

und 5·6273 ccm ergaben 0·03845 g und 0·3842 g Kalomel, entsprechend

$$c = 0{\cdot}1447.$$

Der kleine Mehrbefund bei der azidimetrischen Titration ist wahrscheinlich auf Spuren von Kohlensäure in der Natronlauge zurückzuführen, die nicht durch Kochen der Titrationsflüssigkeit entfernt werden konnten, da hierbei ein Verdampfen von Ameisensäure zu befürchten war.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen von Ameisensäure machte sich zunächst die Oxydation an den platinierten Elektroden in erhöhtem Masse geltend; jedoch gelang es auch hier durch die oben beschriebene Behandlung mit Wasserstoff die Zerstörung nahezu quantitativ zu verhindern und andere Fehlerquellen in der erwähnten Weise auszuschalten. Günstig ist hierbei, dass als Oxydationsprodukt nur Kohlensäure entsteht und daher keine Korrektur notwendig ist, wenn doch noch geringe Anteile der Ameisensäure oxydiert sind, weil Kohlensäure unter den vorliegenden Bedingungen nicht an der Stromleitung teilnimmt.

Zum Beispiel war eine Ameisensäurelösung (v = etwa 512) vor der Messung 0·001922 norm. Nach einer Leitfähigkeitsmessung ergab die Analyse c = 0·001903 und bei einem zweiten Versuch — wobei auch die Leitfähigkeit etwas höher gefunden wurde

— unverändert $c = 0{\cdot}001923$. Die auf Zerstörung zurückzuführende kleine Differenz im ersten Falle entspricht genau der Differenz in der Leitfähigkeit, denn es berechnete sich die Dissoziationskonstante k aus dem ersten Versuche zu 1·925 und aus dem zweiten zu 1·922.

Zur Berechnung wurden stets nur die aus Analysen der Lösungen nach der Messung sich ergebenden Konzentrationen benutzt, wobei die quantitativen Bestimmungen mit den in unserer I. Mitteilung niedergelegten Erfahrungen ausgeführt wurden.

In der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 6) sind von den zahlreichen Versuchen wieder nur die mit allen Vorsichtsmassregeln durchgeführten Messungen enthalten. Wie man sieht, nimmt die Dissoziationskonstante mit steigender Verdünnung um etwa 7% ab, obgleich eine Zerstörung an den Elektroden vollkommen ausgeschaltet war und daher nicht mehr, wie früher allgemein, für den Gang der Konstante verantwortlich gemacht werden kann.

Tabelle 6.

Leitfähigkeit von Ameisensäure in wässeriger Lösung bei $18 \pm 0{\cdot}02°$.

Die Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa_w = 0{\cdot}6$ bis $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$) ist nicht in Abzug gebracht.

$\lambda_\infty = 362{\cdot}5$.

Annähernde Verdünnung v Liter/Mol	Genauer Ameisensäuregehalt c Mol/Liter	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ rez. Ohms	Molekulare Leitfähigkeit λ	$k = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}$	
				Einzelw. $\cdot 10^4$	Mittelw. $\cdot 10^4$
4	0·2534	2·575	10·16	2·05	2·05
8	0·1266	1·797	14·20	2·02	2·02
16*	0·06094	1·228	20·18	2·00	2·00
16	0·06085	1·230	20·19	2·00	
16*	0·06022	1·223	20·31	2·00	
32	0·03208	0·8776	27·36	1·98	1·98
64	0·01595	0·6050	37·93	1·95	1·95
128	0·008809	0·4411	50·07	1·95	1·95
256*	0·004161	0·2922	70·21	1·94	1·93
256*	0·004144	0·2905	70·09	1·92	
256	0·003855	0·2795	72·51	1·93	
256	0·003828	0·2785	72·75	1·93	
512	0·001923	0·1883	97·92	$1{\cdot}92_2$	1·92
512	0·001903	0·1873	98·41	$1{\cdot}92_5$	
1024	0·001052	0·1315	124·9	1·91	1·91
1024	0·001028	0·1298	126·2	1·91	

Die mit * bezeichneten Bestimmungen sind mit der reinsten, aus Natriumformiat hergestellten Ameisensäure ausgeführt.

Man könnte versucht sein, den Gang auf systematische Fehler bei den Messungen zurückzuführen, jedoch lässt sich diese Annahme durch eine Fehlerrechnung[1]) widerlegen. Die Gleichung für die Dissoziationskonstante

$$k = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}$$

wurde für diesen Zweck in der Form

$$k = \frac{\varkappa^2}{\lambda_\infty (c \cdot \lambda_\infty - \varkappa)}$$

geschrieben, in der ausser k nur die direkt bestimmten Grössen c, $\varkappa$ und λ_∞ vorkommen. Durch partielle Differentiation ergeben sich für die relativen Änderungen von k bei relativen Änderungen jener drei Grössen die Gleichungen:

$$\frac{\partial k}{k} : \frac{\partial c}{c} = -\frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda},$$

$$\frac{\partial k}{k} : \frac{\partial \varkappa}{\varkappa} = 1 + \frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda},$$

$$\frac{\partial k}{k} : \frac{\partial \lambda_\infty}{\lambda_\infty} = -\left(1 + \frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda}\right).$$

Setzt man für λ_∞ den benutzten Wert 362·5 und für λ einmal den niedrigsten und einmal den höchsten gefundenen Wert ein, so ergeben sich für die konzentrierteste und die verdünnteste Lösung folgende Zahlenwerte der „Fehlerfaktoren“:

	für konz. Lösung	für verd. Lösung
$f_c = -\frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda}$	etwa — 1	etwa — 1·5
$f_\varkappa = 1 + \frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda}$	„ + 2	„ + 2·5
$f_{\lambda_\infty} = -\left(1 + \frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda}\right)$	„ — 2	„ — 2·5

Die im ungünstigsten Falle vorhandenen Fehler der einzelnen Grössen kann man nun schätzen wie folgt:

[1]) Vgl. Fr. Auerbach, Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 353 (1903).

	für konz. Lösung	für verd. Lösung
$\frac{\partial c}{c}$	$\pm 0.1\%$	$\pm 0.3\%$
$\frac{\partial \varkappa}{\varkappa}$	$\pm 0.1\%$	$\pm 0.2\%$
$\frac{\partial \lambda_\infty}{\lambda_\infty}$	$\pm 0.4\%$ [1]	$\pm 0.4\%$

Danach ergeben sich für k folgende relative Fehler im ungünstigsten Falle:

	für konz. Lösung	für verd. Lösung	Gang
aus c	$\mp 0.1\%$	$\mp 0.45\%$	0.35%
„ $\varkappa$	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.5\%$	0.3 %
„ λ_∞	$\mp 0.8\%$	$\mp 1.0\%$	0.2 %

Macht man die höchst unwahrscheinliche Annahme, dass alle Bestimmungsfehler ihren höchsten Wert haben, so würde sich doch von der konzentriertesten zur verdünntesten Lösung für k ein Gang von nur 0.85% seines Wertes ergeben, während ein solcher von 7% beobachtet worden ist. Dieser Gang kann also sicher nicht durch Messungsfehler verursacht sein. Für die einzelnen Werte von k ergibt sich aus obiger Rechnung eine Unsicherheit von $\pm$ 0.8 bis 1.2%.

Da auch die Reinheit der verwendeten Säure gesichert erscheint, muss man annehmen, dass die Ameisensäure schon zu den stärkeren Säuren gehört, die dem Massenwirkungsgesetz nicht mehr folgen, und daher in dem untersuchten Konzentrationsgebiet keine Dissoziationskonstante hat. Dagegen ist es wahrscheinlich, dass bei grösseren Verdünnungen, die leider bei den vorliegenden Versuchen der Messung nicht zugänglich waren, der Ausdruck

$$\frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}$$

annähernd konstant wird. In den Verdünnungen 256—1024 Liter/Mol ist die Abnahme von k schon wesentlich geringer (nur 1%) und man kann den Grenzwert von k schätzungsweise zu $1.88 \cdot 10^{-4}$ annehmen.

Da die Inkonstanz von k bei Berechnungen, beispielsweise des Dissoziationsgrades oder der Wasserstoffionenkonzentration von be-

[1] Mit Rücksicht auf die Unsicherheit des Wertes 315 für die Beweglichkeit des Wasserstoffions.

stimmten Ameisensäurelösungen, recht unbequem ist, wurde versucht, aus den beobachteten Werten ein zuverlässiges Interpolationsverfahren abzuleiten, um für beliebige Ameisensäurekonzentrationen den Dissoziationsgrad α bestimmen zu können. Es ergab sich hierbei, dass z. B. $\log \alpha$ von $\log c$ nicht linear abhängig ist und beim Auftragen auf Koordinatenpapier eine gekrümmte Linie ergibt, die den vorliegenden Zweck nur unvollkommen erfüllt hätte. Dagegen lieferte

$$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left(= \log \frac{k}{c}\right)$$

gegen $\log c$ aufgetragen eine praktisch vollkommen gerade Linie, die durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = -0{\cdot}9853 \cdot \log c - 3{\cdot}681.$$

Die Gleichung, oder die entsprechende graphische Ablesung, erlaubt in dem Konzentrationsbereich der Messungen (und unbedenklich auch für etwas konzentriertere Lösungen) α für beliebige c-Werte zu berechnen, wie aus der Übereinstimmung der in Tabelle 7 aufgeführten α-Werte hervorgeht.

Tabelle 7.

Prüfung der Interpolationsformel für die Berechnung des Dissoziationsgrades von Ameisensäure in wässeriger Lösung.

$$\alpha_{\text{gef.}} = \lambda : \lambda_\infty = \lambda : 362{\cdot}5,$$

$$\alpha_{\text{ber.}} \text{ nach: } \log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = -0{\cdot}9853 \log c - 3{\cdot}681.$$

Genauer Ameisensäuregehalt c Mol/Liter	$\alpha_{\text{gef.}}$	$\alpha_{\text{ber.}}$
0·2534	2·80	2·80
0·1266	3·92	3·92
0·06094	5·57	5·57
0·06085	5·57	5·57
0·06022	5·60	5·62
0·03208	7·55	7·56
0·01595	10·46	10·49
0·008809	13·81	13·80
0·004161	19·37	19·31
0·004144	19·33	19·35
0·003855	20·00	19·97
0·003828	20·07	20·05
0·001923	27·01	26·89
0·001903	27·15	27·01
0·001052	34·46	34·30
0·001028	34·81	34·64

Die einseitigen Abweichungen der in den vier verdünntesten Lösungen berechneten α-Werte von den gefundenen zeigen, dass für noch grössere Verdünnungen eine Extrapolation nicht zulässig ist, wovon man sich auch durch eine Umformung der Gleichung leicht überzeugen kann. Mit steigender Verdünnung bedingt die Gleichung eine dauernde Abnahme der Dissoziationskonstante k, wogegen man in Wirklichkeit annehmen muss, dass k einem Grenzwert zustrebt.

Für runde Konzentrationen sind in Tabelle 8 die zugehörigen Werte des Dissoziationsgrades α, der Wasserstoffionenkonzentration $[H^{\cdot}]$ und der Dissoziationskonstante k zusammengestellt. Dabei sind die Werte für die Konzentration $c = 0{\cdot}002$ und kleinere aus den erwähnten Gründen ungenau und deshalb in Klammern gesetzt.

Tabelle 8.

Dissoziation von Ameisensäure in wässeriger Lösung bei 18° für runde Konzentrationen berechnet.

Konzentration c Mol/Liter	Dissoziationsgrad $\alpha \cdot 100$	Wasserstoffionenkonzentrat. $[H^{\cdot}] \cdot 100 = \alpha c \cdot 100$	Dissoziationskonstante $k \cdot 10^4$
1·000	1·43	1·430	2·09
0·500	2·01	1·005	2·07
0·200	3·14	0·628	2·04
0·100	4·39	0·439	2·01
0·050	6·12	0·306	2·00
0·020	9·44	0·188	1·97
0·010	13·02	0·130	1·95
0·005	17·80	0·0890	1·93
(0·002	26·5	0·0529	1·90)
(0·001	35·0	0·0350	1·88)

d) Anwendung der Theorie von Ghosh auf das Leitvermögen der Ameisensäure.

Das Verhalten der Ameisensäure wie eine mittelstarke Säure bot Veranlassung, die in neuerer Zeit über die Leitfähigkeit von Säuren aufgestellte Theorie von J. Ch. Ghosh[1]) auf den vorliegenden Fall anzuwenden. Ghosh nimmt in Anlehnung an Hantzsch an, dass die meisten Säuren in zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Formen vorkommen, als Pseudosäure und als echte Säure oder in einer nichtpolaren und einer polaren Form, und zwar soll bei

[1]) J. Ch. Ghosh, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921).

schwachen Säuren die Pseudoform überwiegen. Die echte Säure, der polare, ionisierbare Anteil wird in Übereinstimmung mit den Theorien von P. Hertz[1]), S. R. Milner[2]), N. Bjerrum[3]) und anderen als vollständig dissoziiert angenommen, beteiligt sich aber trotzdem nicht vollständig an der Stromleitung, an den Ionenreaktionen und am osmotischen Druck, weil ein bestimmter Anteil durch elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen in seiner Bewegungsfähigkeit behindert ist. Der aktive Anteil α ist nach Ghosh für alle binären ein-einwertigen Elektrolyte im gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Temperatur in erster Annäherung gleich und nur von der Konzentration abhängig, und zwar leitet Ghosh aus vereinfachenden Annahmen über die gegenseitige Entfernung der Ionen eine Gleichung ab, die nach Einsetzung der Zahlenwerte für die Dielektrizitätskonstante usw. für die Temperatur von 18° die Form annimmt:

$$\log \alpha = -0{\cdot}158 \cdot \sqrt[3]{c}. \tag{I}$$

Dabei ist aber als Konzentration der Säuren nur der polare Anteil x der Gesamtkonzentration c in Rechnung zu setzen, so dass wir haben

$$\log \alpha = -0{\cdot}158 \cdot \sqrt[3]{cx}. \tag{Ia}$$

Es beträgt bei den Säuren die Konzentration der Pseudosäure $(1-x)c$, die der gesamten Kationen und Anionen je xc und die der aktiven Ionen $\alpha \cdot xc$. Für das Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Pseudosäure und ihren Ionen gelangt Ghosh so zu der Massenwirkungsgleichung

$$\frac{(\alpha x)^2 c}{1-x} = k. \tag{II}$$

Für die Leitfähigkeit kommen nur die aktiven Ionen von der Konzentration $\alpha \cdot xc$ in Betracht, so dass man zunächst annehmen sollte, dass $\lambda = \lambda_\infty \cdot \alpha \cdot x$ zu setzen ist. Hier greift aber eine weitere Hypothese von Ghosh ein. Zur Erklärung der aussergewöhnlich hohen Werte der Beweglichkeit von Wasserstoffionen (wie auch von Hydroxylionen) in wässeriger Lösung schliesst er sich der schon wiederholt gemachten Annahme an, dass diese Ausnahmestellung auf eine Beteiligung der Lösungsmittelmolekeln an der Stromleitung zurückzuführen sei.

---

[1]) P. Hertz, Ann. d. Physik [4] **37**, 1 (1912).

[2]) S. R. Milner, Phil. Mag. **23**, 551 (1912); **25**, 742 (1913).

[3]) N. Bjerrum, Proc. 7. Intern. Congr. Appl. Chem., London 1909, Section X; Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 322 (1918).

Stösst ein Wasserstoffion auf eine Wassermolekel, so soll, wenn die Bedingungen dafür günstig sind, das Wasserstoffion des Wassers abfliegen und das den Stoss verursachende Wasserstoffion sich mit dem übrig bleibenden Hydroxylion des Wassers wieder zu einer Wassermolekel verbinden. Auf diese Weise wird ein Teil des Weges, den das Wasserstoffion der Säure hätte zurücklegen müssen, erspart und dadurch die grössere Beweglichkeit des Wasserstoffions vorgetäuscht. Da für diese Stosswirkung nach Ghosh sämtliche, auch die elektrostatisch in ihrer Beweglichkeit geschmälerten Wasserstoffionen in Betracht kommen, so setzt sich die scheinbare molekulare Beweglichkeit des Wasserstoffions aus zwei Gliedern zusammen, von denen bei der Berechnung von molekularen Leitfähigkeiten das eine — der Wegersparnis entsprechende — bei mittelstarken oder schwachen Säuren nur mit x, das andere — der eigentlichen Wanderung entsprechende — bei starken Säuren mit α, bei mittelstarken oder schwachen Säuren mit $\alpha \cdot x$ zu multiplizieren ist.

Die Verteilung des beobachteten Wertes der elektrolytischen Beweglichkeit des Wasserstoffions hat nun Ghosh — wie eine Nachprüfung zeigte — durch Herausgreifen zweier einzelner Messungen an Salzsäure und Salpetersäure bestimmter Konzentration sehr willkürlich vorgenommen; bei Zugrundelegung anderer, ebenfalls genauer Messungswerte kommt man zu ganz anderen Teilungen. Für die Berechnung der λ-Werte von Säuren aus diesen Annahmen spielt das aber keine grosse Rolle, weil λ, wie sich zeigt, gegen die Art der Teilung von $l_{H^{\cdot}}$ in zwei Glieder sehr wenig empfindlich ist. Für 18° ergab sich durch Probieren an Hand der genauesten Messungen von Salzsäure, dass die beste Übereinstimmung erzielt wird, wenn $l_{H^{\cdot}} = 315$ in $180 + 135$ geteilt wird, wobei der Wert 135 die wahre Beweglichkeit des Wasserstoffions bedeutet. Für eine beliebige Säure ergibt sich dann:

$$\lambda_v = x_v \cdot 180 + \alpha \cdot x_v \, (135 + l_{\text{Anion}})$$

und für Ameisensäure:

$$\lambda_v = x_v \cdot 180 + \alpha \cdot x_v \cdot 182{\cdot}5. \qquad \text{(III)}$$

Zur Prüfung dieser Theorie an Hand der neuen Messungen der Leitfähigkeit von Ameisensäure sind in der letzten Gleichung (III) die Werte von x und α für jede Konzentration einzusetzen, und zwar x für die analytische Konzentration c, dagegen α, wie oben dargelegt, für die Konzentration des polaren Teiles xc. Die Ermittlung von α und x gelingt mit Hilfe eines Näherungsverfahrens aus den oben abgeleiteten Gleichungen (Ia) und (II). Man setzt in erster Näherung

$x = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ auch für konzentriertere Lösungen, indem man in Gleichung (III) zunächst $\alpha = 1$ annimmt. Für dieses x berechnet man nach (Ia) den ersten Näherungswert von α und daraus mit Hilfe der Massenwirkungsgleichung (II) eine zweite Näherung von x. Für die Massenwirkungskonstante k ist dabei der voraussichtliche Grenzwert bei unendlicher Verdünnung einzusetzen, der für Ameisensäure zu $1{\cdot}88 \cdot 10^{-4}$ angenommen wurde. Mit dem so gewonnenen Werte von x lässt sich wieder aus Gleichung (Ia) α genauer berechnen. Eine weitere Näherung erwies sich als unnötig, da sie keine in Betracht kommende Änderung mehr bewirkte. Mit den so gewonnenen Werten von x und α wurde dann λ_v aus Gleichung (III) für die einzelnen Konzentrationen berechnet. In Tabelle 9 sind die berechneten Werte den gefundenen gegenübergestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 9.

Leitfähigkeit von Ameisensäure bei 18°, berechnet nach der Theorie von Ghosh.

x = polarer Anteil der gesamten Ameisensäure
α = Anteil der aktiven Ionen von sämtlichen Ionen.

Verdünnung v Liter/Mol	$100\,x$	$100\,\alpha$	Molekulare Leitfähigkeit λ		
			berechnet	gefunden	Differenz
4	2·879	93·17	10·08	10·16	− 0·08
8	4·018	93·93	14·12	14·20	− 0·08
16	5·711	94·64	20·14	20·23	− 0·09
32	7·723	95·19	27·32	27·36	− 0·04
64	10·72	95·74	38·02	37·93	+ 0·09
128	14·08	96·16	50·07	50·07	± 0·00
256	20·08	96·67	71·57	71·39	+ 0·18
512	27·49	97·10	98·19	98·25	− 0·06
1024	35·09	97·43	125·55	125·56	− 0·01

In anderer Form könnte man auch zeigen, dass mit diesen Zahlen nun die Massenwirkungsgleichung nach Ghosh, im Gegensatz zu der Ostwaldschen, tatsächlich zu einer Konstante führt. Damit soll nicht gesagt sein, dass die Theorie von Ghosh in diesem Falle durch die Erfahrung bewiesen sei, zumal der zur Berechnung von α benutzte Ausdruck von Ghosh der stofflichen Verschiedenheit der Ionen nicht Rechnung trägt; immerhin muss doch auf die ausgezeichnete Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte hingewiesen werden.

Zusammenfassung.

1. Bei Messungen der Leitfähigkeit von Ameisensäure in wässeriger Lösung ergab sich in Bestätigung der Beobachtungen anderer Forscher eine Zerstörung kleiner Mengen von Ameisensäure an den platinierten Elektroden.

2. Die Zerstörung wurde auch in Lösungen von Natriumformiat beobachtet und quantitativ als Oxydation zu Natriumbikarbonat nachgewiesen.

3. Als Ursache der Oxydation wurde der von den platinierten Elektroden adsorbierte Sauerstoff ermittelt. Durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff vor und während der Messungen konnte die Störung ausgeschaltet werden.

4. Die Leitfähigkeit von Natriumformiat in wässeriger Lösung wurde bei 18° in den Verdünnungen 8 bis 1024 Liter/Mol bestimmt. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde zu 91 extrapoliert und daraus der Grenzwert für Ameisensäure zu 362·5 berechnet.

5. Die Leitfähigkeit von Ameisensäure in wässeriger Lösung wurde bei 18° in den Verdünnungen 4 bis 1024 Liter/Mol bestimmt.

6. Aus den von Störungen nicht mehr beeinflussten Messungen berechnen sich für die „Dissoziationskonstante“ der Ameisensäure Werte, die nicht konstant sind, sondern mit steigender Verdünnung von $2{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$ bis $1{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$ abnehmen. Eine Fehlerrechnung zeigt, dass der gefundene Gang der Dissoziationskonstante nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann. Die Ameisensäure gehört demnach schon zu den mittelstarken Säuren, die dem Massenwirkungsgesetz nicht mehr streng folgen.

7. Nach der Theorie von Ghosh über die Dissoziations- und Leitfähigkeitsverhältnisse mittelstarker Säuren lassen sich Werte für die Leitfähigkeit der Ameisensäure berechnen, die in dem gesamten Konzentrationsbereich mit den Messungsergebnissen genau übereinstimmen.

8. Aus den Messungen wurde die Leitfähigkeit und der Dissoziationsgrad der Ameisensäure bei 18° für runde Konzentrationen berechnet und tabellarisch zusammengestellt.

Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure.

III. Mitteilung[1]: Die Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther und deren Anwendung zu analytischen Zwecken.

Von

Fr. Auerbach und H. Zeglin.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes in Berlin.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 22.)

Wie eingangs unserer ersten Mitteilung angedeutet wurde, bereitet die quantitative Bestimmung der Ameisensäure in tierischen oder pflanzlichen Produkten, namentlich in Lebensmitteln, gewisse Schwierigkeiten, weil es dann notwendig ist, die Säure von anderen reduzierenden oder sonst störenden Stoffen abzutrennen. Das hierzu meist angewendete Verfahren beruht auf der Flüchtigkeit von Ameisensäure mit Wasserdämpfen. Die aus der angesäuerten Lösung mit Wasserdampf übergetriebene Säure wird nach dem Vorschlage von H. Fincke[2] in einer Aufschwämmung von Calcium- oder Bariumkarbonat abgefangen und dadurch von anderen flüchtigen, nicht sauren Stoffen getrennt. Gegen dieses, im allgemeinen bis auf 1% genaue Verfahren ist einzuwenden, dass die Unkenntnis der Reaktionen, welche die übrigen Bestandteile der Untersuchungsobjekte bei der energischen Behandlung mit Wasserdampf eingehen, leicht zu irrtümlichen Resultaten Veranlassung geben kann, zumal die sekundäre Bildung von Ameisensäure dabei gar nicht selten ist. Z. B. waren die Angaben über den Ameisensäuregehalt des Honigs aus diesem Grunde längere Zeit hindurch vollständig entstellt.

[1] I. u. II. Mitteilung siehe vorstehend.

[2] H. Fincke, Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussm. **21**, 7 (1911); **22**, 90 (1911).

Das Bestreben, ein Verfahren ausfindig zu machen, das die eingreifende Behandlung mit Wasserdampf ausschaltet, führte zur Entfernung der Ameisensäure aus den zu untersuchenden Stoffen durch vollständige Extraktion mit Äther[1]). Die jeweils extrahierte Säure wird hierbei von überschüssiger Sodalösung zurückgehalten. Nach den Arbeiten von O. Riesser[2]) ergab sich jedoch bei der Untersuchung von Harn, dass selbst eine 12stündige Ausätherung noch nicht genügte, um die Ameisensäure quantitativ zu entfernen, so dass der Forscher zu einem rotierenden Extraktionsapparat überging, mit dem er bei 10stündiger Behandlung mit Äther dann gute Resultate erzielte. Der so gewonnene Auszug musste zur Entfernung anderer, ebenfalls in Äther löslicher und reduzierend wirkender Säuren noch einer Wasserdampfdestillation unterworfen werden. Im Destillat von 1000—1500 ccm oder im Filtrate der Karbonataufschwämmung wurde dann die Ameisensäure bestimmt.

Die umständlichen und zeitraubenden Arbeiten, die nach den bisher angewendeten Verfahren zur Bestimmung der Ameisensäure in solchen Gemischen notwendig sind, gaben nun Veranlassung, nach Vereinfachung zu suchen.

So erschien es erfolgversprechend, auf die vollständige Ausätherung der Ameisensäure zu verzichten und dafür die zu untersuchende Lösung nur bis zur Einstellung des Gleichgewichtes mit Äther zu schütteln. Nach dem Nernstschen Verteilungssatz lässt sich dann, wenn man den Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen wässerigen Lösungen und Äther unter den vorliegenden Bedingungen kennt, der Ameisensäuregehalt der untersuchten Lösung aus der im Äther gefundenen Menge berechnen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der praktischen Durchführung dieses Gedankens.

1. Grundlagen und Arbeitsweise.

Nach dem Nernstschen Verteilungssatz verteilt sich ein gelöster Stoff zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln im Gleichgewicht derart, dass seine Konzentrationen in beiden Lösungsmitteln — gleiche Temperatur vorausgesetzt — in einem konstanten Verhältnis stehen, unabhängig von den Mengen der Lösungsmittel. Dies

---

[1]) D. Dakin, N. W. Jenney u. A. J. Wakeman, Journ. of Biol. Chem. **14**, 341 (1913).

[2]) O. Riesser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 361 (1916).

gilt jedoch nur für den Fall, dass der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekelarten bildet. Ist z. B., wie bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Äther[1]) die Säure in wässeriger Lösung elektrolytisch dissoziiert, so wird das Verhältnis der Konzentrationen nur dann konstant, wenn man in der wässerigen Phase nur den undissoziierten Anteil der Pikrinsäure berücksichtigt. Ist die Dissoziationskonstante der Säure bekannt, so lässt sich der dissoziierte Anteil für beliebige Konzentrationen rechnerisch ermitteln; man kann jedoch auch den dissoziierten Anteil praktisch zum Verschwinden bringen, indem man durch Zusatz einer stärkeren, in Äther unlöslichen Säure die Dissoziation der untersuchten Säure im Wasser weitgehend zurückdrängt. Gleichzeitig erreicht man so einen für das zweite Lösungsmittel günstigeren Verteilungskoeffizienten.

Konstanz des Verhältnisses der Gesamtkonzentrationen eines Stoffes in beiden Phasen ist auch dann nicht zu erwarten, wenn der gelöste Stoff in einem oder beiden Lösungsmitteln sich assoziiert und dadurch in beiden Schichten verschiedenes Molekulargewicht hat, wie es z. B. W. Nernst[2]) und im Anschluss daran sein Schüler W. S. Hendrixson[3]) bei der Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol beobachteten. Hier war neben der Dissoziation in der wässerigen Phase noch Doppelmolekelbildung im Benzol zu berücksichtigen, wobei die Polymerisation aber unvollständig ist und zu einem von der Konzentration abhängigen Gleichgewicht im Benzol zwischen doppelten und einfachen Molekeln führt. Durch Rechnung wurden diese Erscheinungen berücksichtigt, und es konnte für die einfachen undissoziierten Molekeln ein bei allen Konzentrationen konstanter Verteilungskoeffizient ermittelt werden.

Die Ermittelung der Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure unter verschiedenen Bedingungen hatte vor längeren Jahren schon B. Mylius[4]) im Reichsgesundheitsamt begonnen. In Vorversuchen hatte er festgestellt, dass neben Wasser als die zweite Phase von den verschiedenen in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln Äther noch verhältnismässig am günstigsten war, obwohl auch dieser nur einen Bruchteil der im Wasser verbleibenden Ameisensäure aufnimmt. Bei den Verteilungsversuchen hatte Mylius die Konzentrationen

---

[1]) Rothmund u. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 851 (1903).

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 110 (1891).

[3]) W. S. Hendrixson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).

[4]) Die Untersuchungen dieses leider im Kriege gefallenen Chemikers sind, weil nicht ganz abgeschlossen, bisher nicht veröffentlicht worden.

der Ameisensäure nach Einstellung des Gleichgewichtes in Proben der beiden Phasen durch azidimetrische Titration bestimmt. Für die Beurteilung der sich bald herausstellenden Unregelmässigkeiten — die Verteilungskoeffizienten zeigten einen Gang von konzentrierteren zu verdünnteren Lösungen — erwies sich jedoch diese Bestimmungsart als nicht zuverlässig genug, zumal bei Gegenwart der zur Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation benutzten Schwefelsäure die Konzentration der in der wässerigen Phase vorhandenen Ameisensäure durch Differenzbestimmung ermittelt werden musste.

Auf Grund der in unserer ersten Mitteilung niedergelegten Erfahrungen über die Gewichtsanalyse kleiner Ameisensäuremengen schien es daher erfolgversprechend, den Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure mit Hilfe dieses gravimetrischen Verfahrens möglichst genau zu bestimmen und dadurch die Unregelmässigkeiten aufzuklären.

Für die etwaige Anwendung der Verteilungskoeffizienten zu analytischen Zwecken ist grosse Genauigkeit Vorbedingung. Aus diesem Grunde konnten auch die von J. Pinnow[1]) neuerdings gelegentlich ermittelten Werte der Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther nicht genügen. Den Gang der Verteilungskoeffizienten hat Pinnow ebenfalls beobachtet, aber nicht ganz richtig gedeutet. Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchungen hat auch L. Grünhut[2]) gelegentlich auf die Unregelmässigkeiten bei diesem Gleichgewicht aufmerksam gemacht.

Die für die Verteilungsversuche benutzte Ameisensäure war die gleiche, wie die für die Leitfähigkeitsmessungen verwendete (vgl. II. Mitteilung, S. 189); sie erwies sich auch hier als rein. Durch Auffüllen der wasserfreien Säure mit kohlensäurefreiem Wasser wurde eine etwa 2 norm. und eine etwa $^1/_2$ norm. Lösung hergestellt, die als Ausgangslösungen dienten und für die Verteilungsversuche je nach Bedarf verdünnt wurden.

Bei drei azidimetrischen Titrationen wurden auf je 5·020 ccm der etwa 2 norm. Säure 17·51, 17·52 und 17·50 ccm einer 0·5743 norm. Natronlauge verbraucht, und 1·0027 ccm lieferten 0·9450 und 0·9489 g Kalomel. Daraus folgt für die Konzentration der Ameisensäure aus den Titrationen

2·003 Mol/Liter

und aus den Gewichtsanalysen in guter Übereinstimmung damit

2·000 Mol/Liter.

Der verwendete Äther wurde nach 24 stündigem Stehen über Natriumdraht von diesem abdestilliert und zur Entfernung von etwaigen

[1]) J. Pinnow, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **37**, 63 (1919).
[2]) L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **60**, 457 (1921), Fussnote.

Alkoholresten wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Dabei wurden die wässerigen Auszüge mit der Jodoformprobe auf Alkohol geprüft und erst nach Ausbleiben der Reaktion der Äther benutzt. Dieser kam also stets in mit Wasser gesättigtem Zustande zur Verwendung, was zwar für die Ermittelung des Verteilungskoeffizienten gleichgültig, aber für dessen Anwendung zu analytischen Zwecken wichtig ist.

Für die Verteilungsversuche wurden etwa 100 ccm fassende, zylinderförmige und mit eingeschliffenen Glasstopfen versehene Glasflaschen angewendet und, da die Verteilungskoeffizienten von der Temperatur abhängig sind, die Versuche in dem beschriebenen Wasserthermostaten (vgl. II. Mitteilung, S. 180) bei $18 \pm 0.02^\circ$ ausgeführt. Die Flaschen wurden zu diesem Zweck mit Gummiringen an der horizontalen Achse des im Thermostaten befindlichen Rührwerkes tangential angebracht. Bei Betrieb des Rührwerkes durch einen Heissluftmotor war die Einstellung des Gleichgewichtes bereits nach einer halben Stunde vollendet, doch wurde zur Sicherheit nicht unter einer Stunde, meist zwei Stunden geschüttelt. Um dabei die Verschlüsse der vollständig unter Wasser befindlichen Flaschen vor Benetzung zu schützen, die bei dem späteren Abpipettieren zu Fehlern hätte Veranlassung geben können, wurden die Glasstopfen mit luftdicht schliessenden Gummikappen umgeben.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden zur Ermittelung der jeweiligen Konzentrationen von Ameisensäure aus beiden Phasen mit Pipetten, deren Volumen durch Auswägen mit Wasser festgestellt war, Proben entnommen. Um dabei ein Verdampfen von Äther tunlichst zu vermeiden, wurde der Glasstopfen möglichst schnell durch einen gut schliessenden Gummistopfen ersetzt, in dessen zwei Bohrungen eine Pipette und ein kurzes enges Röhrchen angebracht waren. Die Pipette war verschiebbar und konnte daher zur Entnahme von Proben aus beiden Schichten benutzt werden. Durch das Einblasen von Luft in das Röhrchen wurde die vorher getrocknete Pipette von der Spitze her gefüllt, ohne dass dabei die Versuchsflüssigkeit mit unnötig grossen Mengen der Aussenluft in Berührung kam. Beim Entleeren namentlich der ätherischen Ameisensäurelösung aus der Pipette, machte sich eine äusserst unregelmässige Benetzung der Pipettenwandungen nach dem Ablaufen bemerkbar. Um dadurch mögliche Fehler zu vermeiden, wurde der Inhalt der Pipette für diese Versuche nicht „auf Ablauf“, sondern gewissermassen „auf Einguss“ durch Wägung ermittelt; bei der Benutzung der Pipette wurde dementsprechend die nach dem Ab-

laufen noch die Pipettenwände benetzende Flüssigkeit durch dreimaliges Nachspülen mit zur Analyse genommen.

Die Analyse der wässerigen und der ätherischen Proben wurde nach den in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Verfahren ausgeführt.

2. Verteilung von Ameisensäure zwischen Äther und Wasser, sowie zwischen Äther und 0·5 norm. Schwefelsäure.

Zunächst wurde die Verteilung von Ameisensäure zwischen reinem Wasser und Äther untersucht, so dass also nach obigen Ausführungen die Dissoziation der Säure — Ameisensäure ist als mittelstarke Säure in wässeriger Lösung immerhin merklich dissoziiert — für die Bewertung der gefundenen Verteilungskoeffizienten berücksichtigt

Tabelle 10.
Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther bei $18 \pm 0{\cdot}02^{\circ}$ (vgl. Fig. 1).

Gesamtkonzentration		Dissoziationsgrad $\alpha \cdot 100$	Konzentration der undissoziierten Säure im Wasser c_w Mol/Liter	Verteilungskoeffizienten	
im Äther c_a Mol/Liter	im Wasser C_w Mol/Liter			$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
0·6101	1·360	1·24	1·343	2·20	0·454
0·6068	1·349	1·24	1·333	2·20	0·455
0·5997	1·339	1·25	1·322	2·21	0·454
0·5896	1·321	1·25	1·304	2·21	0·452
0·4562	1·055	1·40	1·041	2·28	0·438
0·4531	1·058	1·40	1·043	2·30	0·434
0·4447	1·031	1·42	1·016	2·29	0·438
0·3588	0·8418	1·56	0·8286	2·31	0·433
0·3584	0·8573	1·55	0·8440	2·36	0·425
0·3494	0·8358	1·57	0·8227	2·35	0·425
0·3355	0·7981	1·60	0·7853	2·34	0·427
0·3341	0·7916	1·61	0·7789	2·33	0·430
0·2855	0·6850	1·73	0·6731	2·36	0·424
0·2799	0·6782	1·74	0·6664	2·38	0·420
0·2782	0·6715	1·75	0·6597	2·37	0·422
0·2074	0·5090	2·00	0·4989	2·41	0·416
0·2068	0·5088	2·00	0·4986	2·41	0·415
0·1477	0·3695	2·33	0·3609	2·44	0·409
0·1474	0·3702	2·33	0·3616	2·45	0·408
0·1131	0·2868	2·64	0·2788	2·47	0·406
0·0756	0·1954	3·18	0·1892	2·50	0·400
0·0686	0·1766	3·38	0·1706	2·49	0·402
0·0394	0·1036	4·32	0·0992	2·52	0·397
0·0364	0·0960	4·47	0·0917	2·52	0·397
0·0185	0·0499	6·11	0·0469	2·53	0·395
0·0181	0·0483	6·21	0·0453	2·51	0·399
0·0176	0·0476	6·25	0·0446	2·53	0·395

werden musste. Eine Dissoziation der Ameisensäure in der ätherischen Schicht, wenn diese auch einiges Wasser gelöst enthält, kommt praktisch nicht in Frage. Für die wässerige Phase kann man von der etwaigen Veränderung der Dissoziation durch die kleine Menge gelösten Äthers absehen und daher die für rein wässerige Lösungen in unserer zweiten Mitteilung bestimmten Werte der Dissoziationsgrade α benutzen. Für die folgenden Versuche sind diese aus der dort erwähnten graphischen Darstellung von log α gegen log c (vgl. auch II. Mitteilung, Tabelle 8, S. 195) extra- und interpoliert worden, deren Genauigkeit für den vorliegenden Zweck vollkommen genügte.

Tabelle 10 enthält die nach den vorstehenden Angaben ausgeführten Messungen, bei denen die Konzentration der Ameisensäure in beiden Schichten, mit besonderer Sorgfalt die der verdünntesten Lösungen, unter Verwendung aller über die quantitative Analyse von kleinen Ameisensäuremengen gesammelten Erfahrungen bestimmt wurde.

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich ist, zeigen die *Verteilungskoeffizienten* auch nach Berücksichtigung der Dissoziation der Ameisensäure in der wässerigen Phase einen regelmässigen *Gang* mit *der Konzentration.*

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die elektrolytische Dissoziation der Ameisensäure nicht rechnerisch berücksichtigt, sondern durch *Zusatz von verdünnter Schwefelsäure* möglichst beseitigt, und zwar genügt zur praktisch vollkommenen Zurückdrängung die Konzentration von 0·5 norm. Schwefelsäure, wie eine Überschlagsrechnung zeigt. Die für diesen Zweck verwendete Schwefelsäure war ein Präparat von Kahlbaum (puriss., pro analysi). Alle übrigen Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie bei der vorangehenden Reihe. Tabelle 11 umfasst die Ergebnisse der einzelnen Versuche, und es konnte hierin für die Konzentration der undissoziierten Säure im Wasser nach obigen Ausführungen unbedenklich der analytisch gefundene Wert der Gesamtkonzentration eingesetzt werden. Auch hier zeigt sich ein dem oben beobachteten analoger Gang der Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration der Ameisensäure.

In Fig. 1 und 2 sind für beide Versuchsreihen die ermittelten Verteilungskoeffizienten $\frac{c_a}{c_w}$ gegen die Konzentration der undissoziierten Ameisensäure im Wasser c_w aufgetragen. Fig. 1 gibt die Werte für die Verteilung zwischen reinem Wasser und Äther, Fig. 2 diejenigen bei Gegenwart von $^1/_2$ norm. Schwefelsäure wieder. Die etwas höheren Werte im zweiten Falle sind darauf zurückzuführen, dass durch die

Tabelle 11.
Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen 0·5 norm. Schwefelsäure und Äther bei 18 ± 0·02° (vgl. Fig. 2).

Konzentration		Verteilungskoeffizienten	
in der wässerigen Lösung c_w	im Äther c_a	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1·320	0·6116	2·16	0·463
1·268	0·5834	2·17	0·460
0·8890	0·3913	2·27	0·440
0·8517	0·3732	2·28	0·438
0·6724	0·2888	2·33	0·430
0·6615	0·2835	2·33	0·429
0·4930	0·2070	2·38	0·420
0·4786	0·2003	2·39	0·419
0·4061	0·1687	2·41	0·416
0·3994	0·1656	2·41	0·415
0·3455	0·1426	2·42	0·413
0·3164	0·1302	2·43	0·411
0·1970	0·0801	2·46	0·408
0·1964	0·0803	2·45	0·409
0·1710	0·0694	2·47	0·406
0·0931	0·0377	2·47	0·405
0·0928	0·0373	2·49	0·401
0·0530	0·0213	2·49	0·401
0·0501	0·0200	2·50	0·399

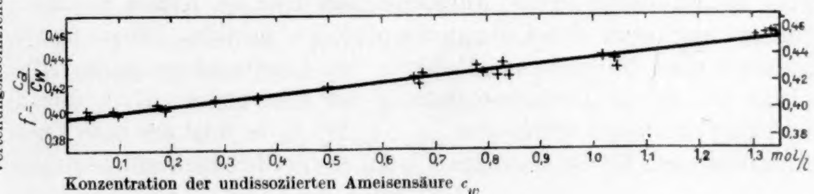


Fig. 1.

Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure zwischen Äther und Wasser bei 18° (vgl. Tabelle 10).

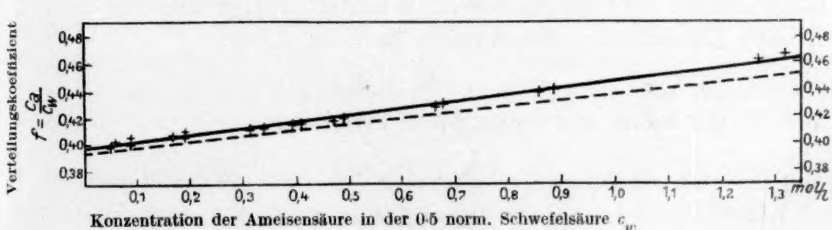


Fig. 2.

Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure zwischen Äther und 0·5 norm. Schwefelsäure.
— — — Verteilungskoeffizienten zwischen Äther und Wasser
(vgl. Tabelle 11).

Gegenwart von Schwefelsäure einerseits der Partialdruck der Ameisensäure in der wässerigen Schicht etwas erhöht, andererseits die Löslichkeit des Wassers in Äther etwas verringert und dadurch das Lösungsmittel in seiner Natur verändert wird. Wie ersichtlich, ergibt sich in beiden Fällen eine praktisch gerade Linie, die, entsprechend dem beobachteten Gang der Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration, gegen die Abszissenachse erheblich geneigt ist. Die geringen Abweichungen bei den konzentriertesten untersuchten Lösungen sind darauf zurückzuführen, dass in diesen die Gesetze der verdünnten Lösungen nicht mehr streng gelten; der Partialdruck erhöht sich um mehr als diesen Gesetzen entspräche — die Stoffe erleiden gewissermassen eine Aussalzung durch die eigenen Molekeln —, so dass ein etwas zu hoher Wert der Verteilungskoeffizienten $c_a : c_w$ bei den konzentriertesten untersuchten Lösungen begründet erscheint. Für die Zeichnung der Geraden wurden diese Werte vernachlässigt.

3. Polymerisation der Ameisensäure im Äther.

Zur Erklärung der Neigung der Geraden in Fig. 1 und Fig. 2 muss man annehmen, dass in einem oder auch beiden Lösungsmitteln teilweise Polymerisation der Ameisensäure stattgefunden hat. Macht man die wahrscheinlichste Annahme, dass nur im Äther Assoziation vorliegt und sich dabei Doppelmolekeln gebildet haben und bezeichnet man die einfachen Molekeln der Ameisensäure in der Ätherphase mit A_1, die Doppelmolekeln in der Ätherphase mit A_2 und den wahren Verteilungskoeffizienten $[A_1] : c_w$ mit f_0, so folgt aus dem Massenwirkungsgesetz für die Assoziation in Äther die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varkappa \cdot [A_1]^2 = [A_2], \tag{1}$$

wo $\varkappa$ die Polymerisationskonstante, d. i. den reziproken Wert der Zerfallskonstante der Doppelmolekeln, bedeutet. Ferner folgt für die analytische Konzentration der Ameisensäure im Äther:

$$c_a = [A_1] + 2[A_2] \tag{2}$$

und für die wahre und beobachtete Verteilung:

$$[A_1] = f_0 \cdot c_w \tag{3}$$

und

$$c_a = f \cdot c_w. \tag{4}$$

Durch Eliminierung von A_1 und A_2 berechnet sich aus diesen vier Gleichungen:

$$f = (2 \cdot \varkappa \cdot f_0^2) c_w + f_0 \tag{5}$$

und da sowohl $\varkappa$ als auch f_0 theoretisch konstant sein müssen, so ergibt sich für den beobachteten Verteilungskoeffizienten

$$f = \frac{c_a}{c_w}$$

die Gleichung einer geraden Linie gegen c_w. Nimmt man dagegen Assoziation der Ameisensäure in beiden Phasen an, so lässt sich durch ähnliche, nur etwas verwickeltere Rechnung zeigen, dass für diesen Fall eine gekrümmte Kurve für f in Abhängigkeit von c_w zu erwarten wäre. Da nun die obigen graphischen Darstellungen in der Tat eine gerade Linie ergeben haben, kann man als sicher annehmen, dass in dem untersuchten Konzentrationsbereich nur im Äther merkliche Polymerisation stattfindet und zwar sich Doppelmolekeln bilden. Eine merkliche Assoziation der Ameisensäure im Wasser in diesen Konzentrationen ist überdies unwahrscheinlich, weil die Polymerisation im Äther schon verhältnismässig gering ist und Wasser mit seiner grossen Dielektrizitätskonstante viel weniger zur Assoziation der in ihm gelösten Stoffe neigt als die organischen Lösungsmittel.

Die Ermittlung der Assoziationskonstante und damit des Polymerisationsgrades für jede Konzentration gestattet die Gleichung (5), da f_0 als Grenzwert von f bei $c_w = 0$ aus obigen graphischen Darstellungen durch Verlängerung der geraden Linie bis $c_w = 0$ leicht ermittelt werden kann und sonst neben $\varkappa$ nur bekannte Grössen in der Gleichung vorkommen. Es ergibt sich für die Verteilung zwischen reinem Wasser und Äther:

$$f_0 = 0{\cdot}3934$$

und für die Verteilung zwischen 0·5 norm. Schwefelsäure und Äther:

$$f_0 = 0{\cdot}3980.$$

Mit diesen Werten von f_0 könnte man nun für die einzelnen Bestimmungen den Wert von $\varkappa$ berechnen, jedoch lässt sich dieser genauer als für jede einzelne Bestimmung auf graphischem Wege aus der Neigung der Geraden ermitteln. So ergab sich für Äther neben reinem Wasser die Polymerisationskonstante der Ameisensäure

$$\varkappa = 0{\cdot}139.$$

Dies bedeutet, dass in wassergesättigtem Äther bei 18° neben $HCOOH$ von der Konzentration 1 Mol/Liter noch 0·139 Mol/Liter $(HCOOH)_2$ vorhanden sind. Für Äther neben 0·5 norm. Schwefelsäure berechnet sich

$$\varkappa = 0{\cdot}147.$$

Die etwas grössere Polymerisation im Äther bei Anwesenheit von Schwefelsäure in der wässerigen Phase lässt sich wieder dadurch erklären, dass diese den Wassergehalt des Äthers verringert und dadurch die Assoziation begünstigt.

Für beliebige Konzentrationen von Ameisensäure in mit Wasser gesättigtem Äther erlauben nun die Gleichungen (1) und (2) die in monomeren und dimeren Molekeln vorliegenden Anteile zu berechnen nach den Gleichungen:

$$[A_1] = -\frac{1}{4\varkappa} + \sqrt{\frac{1}{(4\varkappa)^2} + \frac{c_a}{2\varkappa}}$$

und

$$[A_2] = \frac{1}{2}(c_a - [A_1]).$$

Nach diesen Gleichungen wurden für runde Konzentrationen von c_a die Anteile von mono- und dimeren Molekeln ausgerechnet (Tabelle 12).

Tabelle 12.

Polymerisation der Ameisensäure in wassergesättigtem Äther bei 18° (aus den Verteilungskoeffizienten berechnet; vgl. Fig. 3)

c_a = Gesamtkonzentration der Ameisensäure im Äther,

$[A_1]$ = Konzentration der einfachen Ameisensäuremolekeln $HCOOH$,

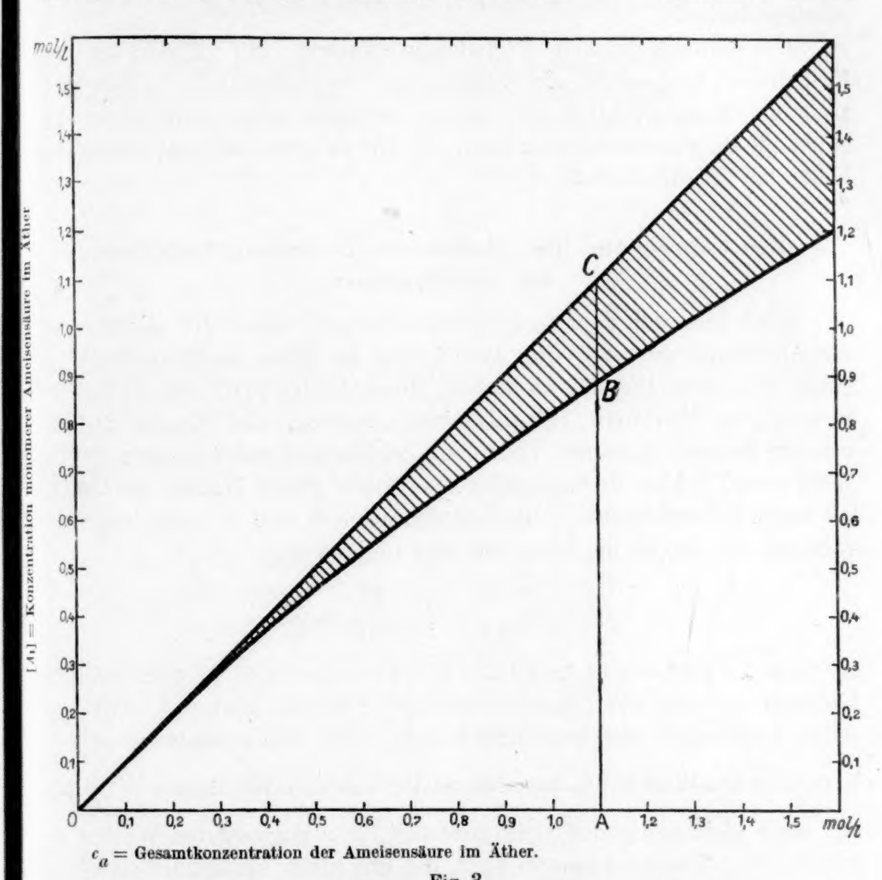
$[A_2] = \frac{1}{2}(c_a - [A_1])$ = Konzentration der dimeren Ameisensäuremolekeln $(HCOOH)_2$,

$\varkappa = \frac{[A_2]}{[A_1]^2} = 0{\cdot}139.$

c_a	$[A_1]$	$[A_2]$
1·50	1·139	0·180
1·28	1·000	0·139
1·20	0·949	0·126
1·00	0·815	0·0924
0·75	0·637	0·0565
0·50	0·445	0·0225
0·35	0·321	0·0144
0·20	0·190	0·00495
0·10	0·0974	0·00130
0·05	0·0493	0·00035
0·02	0·0199	0·00005

In Fig. 3 sind die analytischen Gesamtkonzentrationen der ätherischen Ameisensäurelösungen c_a als Abszissen, die Konzentrationen der einfachen Ameisensäure A_1 als Ordinaten aufgetragen und ergeben die

aus der Zeichnung ersichtliche Kurve. Wäre keine Assoziation vorhanden, so würde die Konzentration der einfachen Molekeln durch die gegen die Abszisse mit 45° geneigte gerade Linie wiedergegeben werden, die mit der Kurve das schraffierte Flächenstück einschliesst. Dieses



c_a = Gesamtkonzentration der Ameisensäure im Äther.

Fig. 3.

Polymerisation der Ameisensäure in wassergesättigtem Äther bei 18° (vgl. Tabelle 12).
AB = Mol/Liter HCO_2H in Form einfacher Molekeln.
BC = Mol/Liter HCO_2H in Form dimerer Molekeln.

stellt also (in Äquivalenten $HCOOH$ ausgedrückt) den Anteil der Ameisensäure dar, der als Doppelmolekeln vorliegt. Jede zu einer bestimmten analytischen Konzentration gehörige Ordinate wird durch die Kurve so geteilt, dass das untere Stück die monomer vorliegenden Molekeln, das im schraffierten Teil liegende Stück den assoziierten

Rest wiedergibt. Es zeigt sich so eine verhältnismässig geringe Assoziation der Ameisensäure im Äther. Eine nur wenig abweichende Kurve würde sich für die Polymerisation der Ameisensäure im Äther ergeben, wenn dieser mit 0·5 norm. Schwefelsäure sich im Gleichgewicht befindet.

Aus entsprechenden Verteilungsversuchen mit Essigsäure hat N. Löfman[1]) ebenfalls die Bildung von Doppelmolekeln in der ätherischen Lösung gefolgert, und zwar berechnet sich nach seinen Angaben die Polymerisationskonstante bei 18° zu etwa 0·46, also wesentlich höher als für Ameisensäure.

4. Die wahren und die scheinbaren Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure.

Wird nun bei den Verteilungsmessungen neben der Dissoziation der Ameisensäure noch die Assoziation im Äther berücksichtigt, so muss sich jetzt für die einfachen Molekeln *HCOOH* als solche ein konstanter Verteilungskoeffizient ergeben. Zu diesem Zwecke wurden für die einzelnen Versuche (bei Parallelbestimmungen für die Mittelwerte) beider Versuchsreihen — Äther gegen Wasser und gegen 0·5 norm. Schwefelsäure — die Konzentrationen von A_1, dem monomer vorliegenden Anteil im Äther aus der Gleichung

$$[A_1] = -\frac{1}{4\varkappa} + \sqrt{\frac{1}{(4\varkappa)^2} + \frac{c_a}{2\varkappa}}$$

berechnet. (Tabelle 13 und 14.) Mit Ausnahme des Wertes bei den höchsten untersuchten Konzentrationen, dessen kleine Abweichung schon besprochen und begründet wurde, zeigt sich nunmehr eine gute Konstanz des Wertes für den wahren Verteilungskoeffizienten $\frac{[A_1]}{c_w}$, womit auch gleichzeitig die Richtigkeit des für $\varkappa$ eingesetzten Wertes erwiesen ist. Ebenso stimmen auch die graphisch extrapolierten Werte von f_0 mit den Mittelwerten der Tabellen gut überein.

Demnach beträgt der wahre Verteilungskoeffizient von Ameisensäure zwischen Äther und reinem Wasser

$$f_0 = 0{\cdot}394$$

und zwischen Äther und 0·5 norm. Schwefelsäure

$$f_0 = 0{\cdot}398.$$

[1]) N. Löfman, Zeitschr. f. anorg. Chemie **107**. 241 (1919).

Tabelle 13.

Wahrer Verteilungskoeffizient von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther bei 18° (nach Berücksichtigung der Dissoziation im Wasser und der Assoziation im Äther).

Gesamtkonzentration im Wasser C_w	Konzentration des undissoziierten Anteils im Wasser c_w	Gesamtkonzentration im Äther c_a	Konzentration der einfachen Molekeln im Äther $[A_1]$	$\frac{[A_1]}{c_w} = f_0$
1·342	1·326	0·6016	0·5250	0·396
1·048	1·033	0·4513	0·4057	0·393
0·8450	0·8318	0·3555	0·3261	0·392
0·7949	0·7821	0·3348	0·3084	0·394
0·6782	0·6664	0·2812	0·2621	0·393
0·5089	0·4988	0·2071	0·1984	0·394
0·3699	0·3613	0·1476	0·1420	0·393
0·2864	0·2788	0·1131	0·1097	0·394
0·1860	0·1799	0·0721	0·0711	0·394
0·0998	0·0954	0·0379	0·0375	0·393
0·0486	0·0456	0·0181	0·0180	0·395
				Mittel: 0·394

Tabelle 14.

Wahrer Verteilungskoeffizient von Ameisensäure zwischen 0·5 norm. Schwefelsäure und Äther bei 18° (nach Berücksichtigung der Assoziation im Äther).

Konzentration in der wässerigen Lösung c_w	Gesamtkonzentration im Äther c_a	Konzentration der einfachen Molekeln im Äther $[A_1]$	$\frac{[A_1]}{c_w} = f_0$
1·294	0·5925	0·5146	0·398
0·8704	0·3823	0·3542	0·399
0·6670	0·2862	0·2654	0·398
0·4858	0·2037	0·1927	0·397
0·4028	0·1672	0·1597	0·397
0·3310	0·1364	0·1313	0·397
0·1881	0·0766	0·0749	0·398
0·0930	0·0375	0·0370	0·398
0·0515	0·0206	0·0204	0·396
			Mittel: 0·398

Bei der Verwendung der Verteilungskoeffizienten zu analytischen Zwecken wird man vornehmlich bei Gegenwart von 0·5 norm. Schwefelsäure arbeiten, weil bei der Verteilung in solchen Lösungen die Dis-

soziation der Ameisensäure in der wässerigen Phase vernachlässigt werden kann. Es wäre aber unbequem, mit dem nur theoretisch wichtigen wahren Verteilungskoeffizienten zu rechnen, weil es für analytische Zwecke nur auf die Gesamtkonzentrationen der Ameisensäure in beiden Schichten ankommt, deren Verhältnis durch den scheinbaren Verteilungskoeffizienten ausgedrückt wird.

Da nun die scheinbaren Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure wegen der Assoziation im Äther noch von der Konzentration abhängig sind, müssten sie für jeden Fall aus der oben abgeleiteten Gleichung

$$f = (2\varkappa f_0^2)\, c_w + f_0$$

berechnet werden, wozu die Konzentration der Ameisensäure in der wässerigen Phase notwendig ist. Kennt man diese nicht, sondern, wie bei der praktischen Anwendung zumeist nur die Konzentration der Ameisensäure in der ätherischen Phase (c_a), so muss man die Gleichung umformen. Setzt man

$$c_w = \frac{c_a}{f}$$

so folgt leicht

$$f = \frac{f_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{f_0}{2}\right)^2 + 2\varkappa f_0^2\, c_a}.$$

Durch Einführung der oben für f_0 und $\varkappa$ ermittelten Werte

$$f_0 = 0{\cdot}398$$

und

$$\varkappa = 0{\cdot}147$$

ergibt sich dann

$$f = 0{\cdot}0466\, c_w + 0{\cdot}3980$$

und

$$f = 0{\cdot}1990 + \sqrt{0{\cdot}039601 + 0{\cdot}0466\, c_a}.$$

Diese beiden Gleichungen erlauben, die scheinbaren Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure zwischen 0·5 norm. Schwefelsäure und Äther für jede Konzentration in der wässerigen oder ätherischen Phase zu berechnen. Für runde Konzentrationen von Ameisensäure ergeben sich aus obigen Gleichungen die in Tabelle 15 zusammengestellten Werte von f, aus denen für jede Konzentration der Ameisensäure in der wässerigen oder ätherischen Phase sich die Verteilungskoeffizienten einfacher als aus den Gleichungen interpolieren lassen.

Tabelle 15.

Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure zwischen Äther und 0·5 norm. Schwefelsäure für runde Konzentrationen der Ameisensäure in der wässerigen (c_w) und ätherischen Phase (c_a) bei 18°.

c_w	$\frac{c_a}{c_w} = f$	Diff.	c_a	$\frac{c_a}{c_w} = f$	Diff.
1·2	0·4539	46	0·60	0·4589	45
1·1	0·4493	47	0·55	0·4544	46
1·0	0·4446	47	0·50	0·4498	47
0·9	0·4399	46	0·45	0·4451	48
0·8	0·4353	47	0·40	0·4403	48
0·7	0·4306	46	0·35	0·4355	50
0·6	0·4260	47	0·30	0·4305	51
0·5	0·4213	47	0·25	0·4254	52
0·4	0·4166	46	0·20	0·4202	53
0·3	0·4120	47	0·15	0·4149	33
0·2	0·4073	46	0·12	0·4116	22
0·1	0·4027	47	0·10	0·4094	22
0·0	0·3980		0·08	0·4072	23
			0·06	0·4049	23
			0·04	0·4026	23
			0·02	0·4003	23
			0·00	0·3980	

5. Bestimmung von Ameisensäure durch Verteilung zwischen Wasser und Äther bei Gegenwart geringer Mengen fremder Stoffe.

a) Rechnerische und experimentelle Ableitung der Formeln.

Nach Ermittlung der Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther lässt sich die Konzentration einer Ameisensäurelösung durch Schütteln mit Äther und Analyse der ätherischen Phase nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmen, wenn die Volumina beider Phasen bekannt sind.

Es sei

A = Menge angewendeter Ameisensäure in Millimol,

c_w = Endkonzentration der Ameisensäure in der wässerigen Phase in Millimol/ccm,

c_a = Endkonzentration der Ameisensäure in der ätherischen Phase in Millimol/ccm,

v_w = Endvolumen der wässerigen Phase in ccm,

v_a = Endvolumen der ätherischen Phase in ccm,

dann ist

$$A = c_w \cdot v_w + c_a \cdot v_a.$$

Ersetzt man c_w durch $\frac{c_a}{f}$, wo f den scheinbaren Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure zwischen Äther und Wasser bedeutet, so folgt

$$A = c_a \cdot \left(\frac{v_w}{f} + v_a\right).$$

v_w und v_a, die Endvolumina der wässerigen und ätherischen Phase, sind infolge der Löslichkeit von Äther in Wasser — der Äther seinerseits ist ja vorher mit Wasser gesättigt — mit den Anfangsvolumina v_{a_0} und v_{w_0} nicht identisch und müssen daher aus den Anfangsvolumina berechnet werden. Die Korrektion für die Volumenänderung bei gleichen Anfangsvolumina beider Phasen und Verwendung von mit Wasser gesättigtem Äther hat gelegentlich der oben erwähnten Untersuchungen B. Mylius im Reichsgesundheitsamt wie folgt bestimmt:

Geht man von gleichen Anfangsvolumina beider Phasen $v_{a_0} = v_{w_0}$ aus, so ist das Endvolumen jeder Phase diesem Anfangsvolumen proportional. Bezeichnet man die Proportionalitätsfaktoren mit φ_{a_1} und φ_{w_1} (der Index 1 wird gesetzt, weil zunächst gleiche Volumina wässeriger und ätherischer Phase angewendet wurden), so ist

$$v_a = v_{a_0} \cdot \varphi_{a_1}$$

$$v_w = v_{w_0} \cdot \varphi_{w_1}$$

und

$$\varphi_{a_1} = \frac{v_a}{v_{a_0}}$$

$$\varphi_{w_1} = \frac{v_w}{v_{w_0}}.$$

Diese Korrektionsfaktoren $\frac{v_a}{v_{a_0}}$ und $\frac{v_w}{v_{w_0}}$ hat Mylius nicht durch unmittelbare Volumenmessung bestimmt, sondern in der Weise, dass er die durch das Schütteln eintretenden Konzentrationsänderungen zugesetzter, nur je in einer der beiden Phasen löslicher Stoffe — für Wasser Schwefelsäure, für Äther Jod — durch Titration ermittelte. Aus später zu erörternden Gründen hatte Mylius diese Messungen ausser mit verdünnter Schwefelsäure auch noch mit Lösungen von Kochsalz und Zucker ausgeführt. Die sehr geringe Menge Jod, die in die wässerige Phase übergegangen war, wurde mitbestimmt und berücksichtigt. Für reines Wasser als die eine Phase lässt sich die Volumenänderung auf diesem Wege natürlich nicht bestimmen, wohl aber theoretisch aus der bekannten gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Äther und den Dichten der Flüssigkeiten berechnen.

Volumenänderungen der wässerigen Schicht (φ_w) und der ätherischen Schicht (φ_a) beim Schütteln von Wasser oder wässerigen Lösungen mit wassergesättigtem Äther bei gleichen Anfangsvolumina beider Phasen bei 18° nach B. Mylius.

Wässerige Schicht	φ_{w_1} gef.	φ_{w_1} ber.	φ_{a_1} gef.	φ_{a_1} ber.
Wasser	—	1·093—1·094	0·887	0·891
1/2 norm. H_2SO_4	1·087	—	0·897	—
desgl. + 100 g/l $NaCl$	1·035	—	0·962	—
„ + 100 „ Zucker . . .	1·073	—	—	—
„ + 200 „ „ . . .	1·060	—	—	—
„ + 400 „ „ . . .	1·042	—	—	—

Bei der praktischen Anwendung wird man zumeist bei Gegenwart von etwa 0·5 norm. Schwefelsäure arbeiten, um auch die eventuell als Formiat vorliegende Ameisensäure mitbestimmen zu können. Gleichzeitig wird dadurch einerseits die geringe Dissoziation der Ameisensäure praktisch vollständig zurückgedrängt und andererseits die mit der Ameisensäurekonzentration wechselnde kleine Veränderung der φ-Werte praktisch vollkommen verdeckt, so dass man ohne Bedenken für die Volumenänderung solcher an Schwefelsäure 0·5 norm. verdünnter Ameisensäurelösungen die für reine 0·5 norm. Schwefelsäure ermittelten Werte einsetzen kann.

Nach Kenntnis von φ_w und φ_a nimmt die Gleichung für die gesamte Ameisensäuremenge A (S. 216) folgende Form an:

$$A = c_a \cdot \left(\frac{v_{w_0} \cdot \varphi_w}{f} + v_{a_0} \cdot \varphi_a\right) \qquad (1)$$

und durch Division mit $c_a \cdot v_{w_0}$ folgt:

$$\frac{A}{c_a \cdot v_{w_0}} = \frac{\varphi_w}{f} + \frac{v_{a_0}}{v_{w_0}} \varphi_a,$$

worin $\frac{A}{v_{w_0}}$ die Anfangskonzentration der wässerigen Lösung an Ameisensäure bedeutet. Bezeichnet man diese mit c_0, so ist $\frac{c_0}{c_a}$ der Faktor F, mit dem der analytisch gefundene Ameisensäuregehalt der ätherischen Schicht c_a multipliziert werden muss, um den Ameisensäuregehalt der untersuchten Lösung c_0 zu erhalten. So wird

$$F = \frac{\varphi_w}{f} + \frac{v_{a_0}}{v_{w_0}} \varphi_a \qquad (2)$$

und da zunächst $v_{a_0} = v_{w_0}$ gewählt ist,

$$F = \frac{\varphi_{w_1}}{f} + \varphi_{a_1}.$$

Da φ_{w_1}, φ_{a_1} und f bekannt sind, lässt sich mit dem daraus berechneten Faktor F die Konzentration einer wässerigen, an Schwefelsäure 0·5 norm. Ameisensäurelösung, nach Schütteln mit dem gleichen Volumen wassergesättigten Äthers bis zum Gleichgewicht, aus der Analyse der ätherischen Phase bestimmen.

Infolge des ungünstigen Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure geht unter diesen Bedingungen nur ein verhältnismässig geringer Bruchteil der gesamten Ameisensäuremenge in den Äther. Wenn auch die quantitative Bestimmung der Ameisensäure nach den Ausführungen unserer ersten Mitteilung recht genau ist, so würde man doch bei der Bestimmung kleiner Ameisensäuremengen, bei denen naturgemäss die Analysenfehler prozentisch grösser sind, durch Verteilung keine sehr genauen Resultate erzielen können. Die Menge der zur Analyse gelangenden Ameisensäure lässt sich aber vergrössern, wenn man das Volumen des angewendeten Äthers grösser wählt, als das der wässerigen Phase. Denn nach dem Verteilungssatz ist das Konzentrationsverhältnis in den beiden Phasen von ihren Mengen unabhängig, und da man ohne Schwierigkeit grössere Mengen ätherischer Lösung auf ihren Ameisensäuregehalt analysieren kann (vgl. I. Mitt. S. 175), so lässt sich die Genauigkeit der Bestimmung erheblich steigern. Dies ergibt sich durch eine Überschlagsrechnung aus obigen Gleichungen. Setzt man für den Verteilungskoeffizienten f den runden Wert 0·4 ein, so hat man — unter Vernachlässigung der Volumenänderung —

$$A = \frac{c_a}{0{\cdot}4} \cdot v_w + c_a \cdot v_a,$$

wobei $c_a \cdot v_a$ die in der ätherischen Phase vorhandene Ameisensäuremenge darstellt, von der ein beliebig grosser Teil zur Analyse genommen werden kann. Wählt man die Anfangsvolumina gleich ($v_{a_0} = v_{w_0}$), so wird

$$c_a \cdot v_a = \frac{A}{3{\cdot}5} = 29\,\%$$

der angewendeten Ameisensäuremenge. Nimmt man dagegen zehnmal so viel Äther als wässerige Lösung, so wird

$$c_a \cdot v_a = \frac{A}{1{\cdot}25} = 80\,\%$$

der angewendeten Ameisensäuremenge. Dieser Weg empfiehlt sich demnach besonders für die Bestimmung kleiner Ameisensäuremengen.

Allerdings ändern sich für ungleiche Anfangsvolumina die Volumenkorrektionsfaktoren, die von Mylius nur für gleiche Anfangsvolumina beider Phasen ermittelt worden waren, ein wenig. Dies lässt sich durch eine theoretische Überlegung ableiten.

Bezeichnet man

die Gewichtsmenge Äther in 1 g wassergesättigtem Äther mit m_a,
" " " " 1 g äthergesättigtem Wasser mit m_w,
" Dichte des reinen Wassers mit d_w,
" " " mit Äther gesättigten Wassers mit d_{wa},
" " " " Wasser " Äthers mit d_{aw},

so berechnet sich unter der Voraussetzung, dass man von mit Wasser gesättigtem Äther ausgeht, das Gesamtgewicht beider Phasen

vor dem Schütteln zu

$$v_{w_0} \cdot d_w + v_{a_0} \cdot d_{aw}$$

und nach dem Schütteln zu

$$v_w \, d_{wa} + v_a \, d_{aw} .$$

Da das Gesamtgewicht konstant bleibt, folgt

$$v_{w_0} \cdot d_w + v_{a_0} \cdot d_{aw} = v_w \cdot d_{wa} + v_a \cdot d_{aw} .$$

Ebenso ergibt sich aus dem Gesamtgewicht angewendeten reinen Äthers vor und nach dem Schütteln:

$$v_{a_0} \cdot d_{aw} \cdot m_a = v_w \cdot d_{wa} \cdot m_w + v_a \cdot d_{aw} \cdot m_a .$$

Aus beiden Gleichungen errechnet sich leicht:

$$\varphi_w = \frac{v_w}{v_{w_0}} = \frac{m_a}{m_a - m_w} \cdot \frac{d_w}{d_{wa}}$$

und

$$\varphi_a = \frac{v_a}{v_{a_0}} = 1 - \frac{v_{w_0}}{v_{a_0}} \cdot \frac{m_w}{m_a - m_w} \cdot \frac{d_w}{d_{aw}} .$$

Bezeichnet man in der Gleichung für φ_w den Ausdruck

$$\frac{m_a}{m_a - m_w} \cdot \frac{d_w}{d_{wa}},$$

der nur Konstanten enthält, mit u_w und analog den Ausdruck

$$\frac{m_w}{m_a - m_w} \cdot \frac{d_w}{d_{aw}}$$

in der Gleichung für φ_a mit u_a, so folgt:

$$\varphi_w = u_w$$

$$\varphi_a = 1 - \frac{v_{w_0}}{v_{a_0}} u_a.$$

Daraus geht hervor, dass die relative Änderung des Wasservolumens φ_w vom Verhältnis der Anfangsvolumina beider Phasen unabhängig, die relative Volumenänderung des Äthers φ_a dagegen davon abhängig ist, und zwar kann man ohne weiteres die Änderung von φ_a für jeden Fall berücksichtigen, da man v_{w_0} und v_{a_0} kennt und u_a aus dem von Mylius für gleiche Anfangsvolumina experimentell ermittelten φ_{a_1} nach der Formel

$$\varphi_{a_1} = 1 - \frac{v_{w_0}}{v_{a_0}} u_a = 1 - u_a$$

berechnen kann. Mit den korrigierten φ-Werten nehmen dann die Gleichungen (1) und (2) (S. 217) folgende Form an:

$$A = c_a \left(\frac{v_{w_0} \cdot u_w}{f} + v_{a_0} - v_{w_0} \cdot u_a \right) \tag{3}$$

$$F = \frac{u_w}{f} + \frac{v_{a_0}}{v_{w_0}} - u_a. \tag{4}$$

Gleichung (4) liefert also den Faktor für die Bestimmung rein wässeriger Ameisensäurelösungen durch Verteilung mit verschiedenen Anfangsvolumina ätherischer und wässeriger Phase.

Arbeitet man wie gewöhnlich mit einer an Schwefelsäure etwa 0·5 norm. Lösung, so sind für u_w und u_a diejenigen Werte einzusetzen, die sich aus den Volumenkorrektionsmessungen von Mylius mit 0·5 norm. Schwefelsäure und wassergesättigtem Äther ergeben

$$(u_w = \varphi_{w_1}, \quad u_a = 1 - \varphi_{a_1}).$$

Streng genommen ist allerdings zu beachten, dass diese für den Fall gleicher Anfangsvolumina berechneten Korrektionen sich bei verschiedenen Anfangsvolumina nicht nur in der soeben beschriebenen Weise, sondern ausserdem noch mit Rücksicht darauf etwas ändern, dass der Äther vor den Versuchen gegenüber reinem Wasser gesättigt ist und nicht gegenüber verdünnter Schwefelsäure. Für den vorliegenden Fall macht aber diese Abweichung — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei konzentrierteren Lösungen (siehe weiter unten) — nur sehr wenig aus, weil der mit Wasser gesättigte Äther in Berührung mit reinem Wasser sein Volumen nahezu um den gleichen Betrag

ändert, wie in Berührung mit 0·5 norm. Schwefelsäure; es war ja für Wasser nach der Tabelle auf S. 217

$$\varphi_{a_1} = 0{\cdot}887$$

oder theoretisch = 0·891 und für 0·5 norm. Schwefelsäure

$$\varphi_{a_1} = 0{\cdot}897.$$

b) Bestimmung von Ameisensäure in wässeriger, an Schwefelsäure 0·5 norm. Lösung.

Zum Belege der Richtigkeit obiger Ableitungen und der verwendeten Zahlenwerte für φ_{a_1} und φ_{w_1}, die den Arbeiten von Mylius zum grossen Teil ohne Nachprüfung entnommen sind, wurden bekannte Mengen Ameisensäure in wässeriger, an Schwefelsäure 0·5 norm. Lösung mit bekannten Volumina wassergesättigten Äthers bei 18° geschüttelt, nach Einstellung des Gleichgewichts die Konzentration der Ameisensäure im Äther bestimmt und daraus die angewendete Säuremenge berechnet.

Die Ausgangslösung für die folgenden Versuche war auf Grund zweier Analysen nach dem Quecksilberverfahren an Ameisensäure 1·052 norm. und ausserdem an Schwefelsäure etwa 0·5 norm. Für die Versuche wurden dieser Lösung mit Pipetten Proben entnommen und in einem Masskölbchen mit etwa 0·5 norm. Schwefelsäure bis zum gewünschten Volumen verdünnt[1]). Von dieser Lösung wurden für jeden Versuch eine bekannte Anzahl Kubikzentimeter in die oben beschriebenen Schüttelflaschen gegeben und nun bekannte Volumina bei 18° mit Wasser gesättigten Äthers zugefügt, und zwar unter Eiskühlung, um ein Verdampfen möglichst zu vermeiden, da von der Genauigkeit der angewendeten Volumina die Genauigkeit der Resultate abhängt. Aus demselben Grunde wurde auch der Dampfraum der Flaschen möglichst klein gewählt und gegebenenfalls durch Zugabe ausgedämpfter Glasperlen oder Glasstäbchen verringert. Gleichzeitig wird dadurch die Rührung während des Schüttelns intensiver. Der verwendete Äther war wie früher beschrieben, gereinigt und alkoholfrei. Die Entnahme von Proben aus den Schüttelflaschen erfuhr insofern eine Änderung, als zur Füllung der Pipetten nicht mehr reine, sondern mit Äther-

---

[1]) Das Volumen sämtlicher verwendeten Pipetten und Messgefässe bei 18° war durch Auswägung mit Wasser genau bekannt, und zwar waren die zur Entnahme der Proben aus den Schüttelversuchen benutzten Pipetten „auf Einguss" geeicht, um Fehler durch verschiedene Benetzung der Pipettenwände nach Ablaufen der Äther enthaltenden Lösungen zu vermeiden (vgl. S. 204).

dampf gesättigte Luft in die Schüttelflaschen eingeblasen wurde. Dies war notwendig, wenn noch eine zweite Probe entnommen werden sollte, da sonst ein Verdampfen von Äther die Konzentration der Ameisensäure darin vergrössern und zu entstellten Resultaten führen könnte. Aus diesem Grunde wurden auch die Pipetten vor der Benutzung mit Ätherdampf gefüllt. Die Analyse der ätherischen Ameisensäurelösung wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

Aus der gefundenen Konzentration der Ameisensäure in der ätherischen Phase c_a wurde entweder nach Formel (3) die ursprünglich angewandte Ameisensäuremenge oder mit dem nach Formel (4) ermittelten Faktor F die ursprüngliche Konzentration der Ameisensäure c_0 berechnet. Dabei wurden die von Mylius ermittelten Werte

$$\varphi_{w_1} = 1{\cdot}087 \;\; = u_w$$
$$\varphi_{a_1} = 0{\cdot}8965 = 1 - u_a$$

zur Berechnung von u_w und u_a benutzt und für v_{w_0} und v_{a_0} die durch Auswägung gefundenen Pipettenvolumina eingesetzt. Die Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Äther und 0·5 norm. Schwefelsäure wurden aus der S. 214 abgeleiteten letzten Gleichung für f für jede Konzentration von Ameisensäure in der ätherischen Phase berechnet. Sie können natürlich auch aus Tabelle 15 (S. 215) interpoliert werden.

In Tabelle 16 sind die bei diesen Analysen angewendeten Mengen und Konzentrationen von Ameisensäure den gefundenen gegenübergestellt, und zwar wurden in der ersten Versuchsreihe gleiche Volumina Lösung und Äther, in der zweiten das sechs- oder zehnfache Volumen an Äther angewendet: Die Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend. Die angewendeten Ameisensäuremengen sind mit einer mittleren Abweichung von 0·38 % wiedergefunden worden. Auch bei der kleinsten Ameisensäuremenge von 0·249 Millimol = etwa 11·5 mg ist infolge der Ausschüttelung mit dem zehnfachen Äthervolumen die Genauigkeit der Analyse so gross, dass der Fehler nur etwa 0·1 mg beträgt.

Um für die praktische Anwendung die erforderliche Rechnung auf ein Mindestmass zu beschränken, sind in der Tabelle 17 (S. 224) für die Analyse von an Schwefelsäure $^1/_2$ norm. Ameisensäurelösungen für runde Werte der im Äther gefundenen Ameisensäurekonzentration c_a und für einige ausgewählte runde Volumenverhältnisse die Werte des Faktors

$$F = \frac{u_w}{f} + \frac{v_{a_0}}{v_{w_0}} - u_a$$

Tabelle 16.

Bestimmung von Ameisensäure in wässeriger, an Schwefelsäure 0·5 norm. Lösung durch Schütteln mit wassergesättigtem Äther bei 18°.

Versuch Nr.	Vol. d. angewandt.		Ätherische Lösung zur Analyse ccm	Gefundene Konzentration in der ätherischen Lösung c_a Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $f = \frac{c_a}{c_w}$	Faktor $F = \frac{c_0}{c_a}$	Anfangskonzentration c_0 Mol/Liter		Ameisensäuremenge A mg		
	wässer. Lösung v_{w_0} ccm	wasserges. Äthers v_{a_0} ccm					gefund.	angew.	gefund. Mittelw.	angew.	Diff. %
1	50·065	49·918	3·052	0·3094	0·4314	3·413	1·056	1·052	2433	2424	+ 0·35
2	50·065	49·918	3·052	0·3079	0·4313	3·414	1·051	1·052	2422	2424	— 0·10
3	50·065	49·918	10·062 10·062	0·1400 0·1402	0·4138	3·521	0·4930 0·4934	0·4950	1136	1140	— 0·36
4	50·065	49·918	20·078 20·078	0·02965 0·02976	0·4014 0·4015	3·601	0·1068 0·1072	0·1076	246·5	247·8	— 0·52
5	50·065	49·918	20·078 20·078	0·01070 0·01063	0·3992	3·616	0·03868 0·03842	0·03850	88·82	88·71	+ 0·12
6	25·887	149·75	49·918 49·918	0·02558 0·02567	0·4010	8·392	0·2147 0·2154	0·2151	256·2	256·3	— 0·04
7	25·887	149·75	49·918 49·918	0·01279 0·01288	0·3995	8·402	0·1074 0·1082	0·1076	128·5	128·1	+ 0·22
8	11·251	99·836	49·918	0·001939	0·3982	11·500	0·0223	0·0221	11·54	11·43	+ 0·98
9	11·251	99·836	49·918	0·001935	0·3982	11·500	0·0223	0·0221	11·52	11·43	+ 0·76
									Durchschnittlicher Fehler		± 0·38%

zahlenmässig berechnet worden. Bei dazwischenliegenden Volumenverhältnissen kann ohne weiteres linear interpoliert werden, bei dazwischenliegenden Werten von c_a ebenfalls mit genügender Annäherung. Mit dem so aus der Tabelle abgelesenen Werte von F braucht dann nur die im Äther gefundene Ameisensäurekonzentration multipliziert zu werden, um die ursprüngliche Ameisensäurekonzentration der schwefelsauren Lösung zu finden.

Tabelle 17.

Faktoren $F = \frac{c_0}{c_a}$ zur Berechnung der Ameisensäurekonzentration c_0 der angewendeten wässerigen, an Schwefelsäure 0·5-norm. Lösung aus der analytisch gefundenen Gleichgewichtskonzentration c_a der ätherischen Phase nach dem Schütteln mit wassergesättigtem Äther bei 18° für runde Verhältnisse der Anfangsvolumina von Lösung v_{w_0} und Äther v_{a_0}.

c_a \ $\frac{v_{a_0}}{v_{w_0}}$	1	2	5	10	Diff.
0·60	3·265	4·265	7·265	12·265	24
0·55	3·289	4·289	7·289	12·289	24
0·50	3·313	4·313	7·313	12·313	26
0·45	3·339	4·339	7·339	12·339	26
0·40	3·365	4·365	7·365	12·365	28
0·35	3·393	4·393	7·393	12·393	29
0·30	3·422	4·422	7·422	12·422	30
0·25	3·452	4·452	7·452	12·452	31
0·20	3·483	4·483	7·483	12·483	34
0·15	3·517	4·517	7·517	12·517	20
0·12	3·537	4·537	7·537	12·537	15
0·10	3·552	4·552	7·552	12·552	14
0·08	3·566	4·566	7·566	12·566	15
0·06	3·581	4·581	7·581	12·581	15
0·04	3·596	4·596	7·596	12·596	16
0·02	3·612	4·612	7·612	12·612	16
0·00	3·628	4·628	7·628	12·628	

2. Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart grösserer Mengen fremder Stoffe.

Bei Anwendung dieser Bestimmungsart in der Praxis wird man es nun fast nie mit reinen Ameisensäurelösungen zu tun haben. Vielmehr werden andere gelöste Stoffe — Salze, Zucker u. dgl. — durch ihre aussalzende Wirkung den Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure und die Volumenänderungen der Phasen beeinflussen und zu Fehlern Veranlassung geben, wenn die Änderungen nicht berücksichtigt

werden. Um diese Einflüsse nicht für jeden einzelnen Fall bestimmen zu müssen, bietet sich der Kunstgriff, die zu untersuchende Lösung in allen Fällen mit einem so grossen Überschuss der wichtigsten ohnehin vorhandenen aussalzenden Substanz zu versetzen, dass daneben die natürlichen Schwankungen der gelösten Stoffe keine wesentliche Rolle mehr spielen. Bei nahrungsmittelchemischen Untersuchungen, z. B. bei der Bestimmung von Ameisensäure im Honig, Fruchtsäften und anderen Obstkonserven, wird es sich vielfach um Zuckerarten als wesentlich störende Stoffe handeln, in anderen Fällen um Kochsalz.

Wir haben zunächst die Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart grösserer Mengen von Kochsalz — es wurde die Konzentration von 100 Gramm/Liter $NaCl$ gewählt — ausgearbeitet. Dazu mussten für diese Bedingungen die Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure und die entsprechenden Volumenkorrektionen bestimmt werden.

a) Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Äther und einer 100 Gramm/Liter $NaCl$ enthaltenden 0·5 norm. Schwefelsäure.

Die direkte Ermittlung des Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure durch Entnahme von Proben aus beiden Phasen nach Einstellung des Gleichgewichtes und Analyse mit dem Quecksilberverfahren ist in den meisten hier in Betracht kommenden Fällen nicht möglich, weil z. B. Zucker selbst Sublimat zu Kalomel reduziert und grössere Mengen Kochsalz, wie in unserer I. Mitteilung gezeigt wurde, die Oxydation der Ameisensäure nicht quantitativ verlaufen lassen. Vielmehr muss man von bekannten Ameisensäuremengen A ausgehend sich mit der Analyse der ätherischen Phase begnügen und aus deren Konzentration c_a und A mit Hilfe der S. 217 und 220 abgeleiteten Gleichung (1) oder (3) den Verteilungskoeffizienten f berechnen, wozu noch die Volumenkorrektionsfaktoren φ_{a_1} und φ_{w_1} erforderlich sind, die nach dem Verfahren von Mylius (S. 216) leicht zu bestimmen und für einige Fälle bereits bekannt sind. Im vorliegenden Falle, bei 100 Gramm/Liter Kochsalz, konnten allerdings die auf diese Weise berechneten Werte der Verteilungskoeffizienten noch durch dessen unmittelbare Bestimmung kontrolliert werden, weil nach unseren früheren Erfahrungen (vgl. I. Mitteilung, S. 170) für die Analysen die Menge der kochsalzhaltigen Ameisensäurelösung so gewählt wurde, dass in der Reduktionsflüssigkeit der noch unschädliche Gehalt an Kochsalz nicht überschritten wurde. Für die untersuchten, an Kochsalz etwa 10$^0/_0$ igen Lösungen von Ameisensäure wurden also beide Bestimmungsarten von f — aus c_a und c_w und aus A und c_a — kombiniert, indem bei jedem

Versuch die angewendete Ameisensäuremenge und die Ausgangsvolumina v_{a_0} und v_{w_0} bekannt waren und die Konzentration der Ameisensäure sowohl in der wässerigen als auch in der ätherischen Phase nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt wurde.

Betreffs der Ausführung der Versuche sei auf die Beschreibung der Ameisensäurebestimmung in 0·5 norm. Schwefelsäure (S. 221) verwiesen.

Die Tabelle 18 enthält die Ergebnisse der Versuchsreihe. Die gefundenen Ameisensäurekonzentrationen in der Salzlösung sind mit c_s, diejenigen in dem mit der Salzlösung ins Gleichgewicht gebrachten Äther mit c_{as} bezeichnet. Die unter f_s angegebenen Werte des Verteilungskoeffizienten (Äther : Salzlösung) sind einmal direkt aus c_s und c_{as}, das zweite Mal aus der angewendeten Ameisensäuremenge A und

Tabelle 18 (vgl. Fig. 4).

Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Äther und einer 100 g Kochsalz in 1 Liter enthaltenden 0·5 norm. Schwefelsäure bei 18 ± 0·02°.

Angewendete Menge Ameisensäure Millimol	Gleichgewichtskonzentration Mol/Liter		Verteilungskoeffizient $f_s = \frac{c_{as}}{c_s}$	
A	in der Salzlösung c_s	im Äther c_{as}	aus c_{as} u. c_s	aus c_{as} u. A
—	0·9121	0·4075	0·447	—
51·686	0·7143	0·3114	0·436	0·437
34·88	0·4839	0·2043	0·422	0·421
24·314	0·3390	0·1415	0·417	0·417
10·57	0·1478	0·0602	0·407	0·405
10·57	0·1480	0·0605	0·408	0·407
5·284	0·0231	0·00927	0·402	0·401
5·284	0·0232	0·00927	0·400	0·401

c_{as} berechnet. Zur Kontrolle der dazu notwendigen φ-Werte, von deren Genauigkeit die Genauigkeit des Ergebnisses abhängt, wurden jene nochmals bestimmt und, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, ziemlich nahe den von Mylius ermittelten Werten gefunden[1]:

Nach Mylius $\begin{cases} (\varphi_{as})_1 = 0{\cdot}962 \\ \varphi_{s_1} = 1{\cdot}035 \end{cases}$ Eigene Versuche $\begin{cases} (\varphi_{as})_1 = 0{\cdot}955 \\ \varphi_{s_1} = 1{\cdot}034 \end{cases}$

Dabei bedeutet φ_s die Volumenänderung der Salzlösung neben wassergesättigtem Äther, φ_{as} die Volumenänderung des wassergesät-

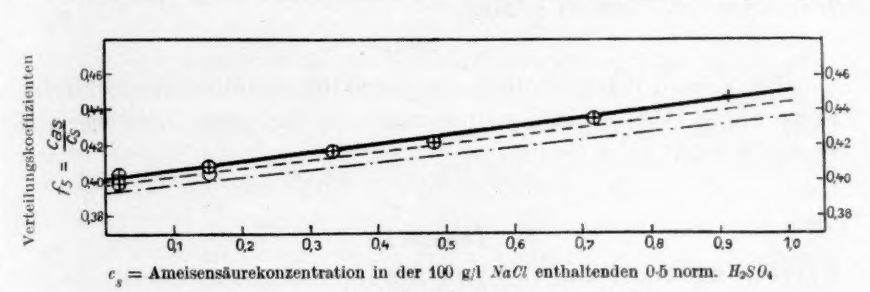
[1]) Die Ausführung der Bestimmungen siehe S. 230.

tigten Äthers neben der Salzlösung und der Index 1 die Gleichheit der Anfangsvolumina beider Phasen.

Für die Rechnung wurden die eigenen Werte benutzt, und zwar soweit verschiedene Anfangsvolumina der beiden Phasen angewendet wurden, mit Korrektionen, die für diesen Fall erst weiter unten abgeleitet werden.

Hervorzuheben ist in Tabelle 18 die gute Übereinstimmung der auf beide Arten ermittelten Werte von f_s, die zeigt, dass man auch ohne Kontrolle einer direkten Bestimmung recht genaue Werte der Verteilungskoeffizienten bekommen kann.

In Fig. 4 sind die Verteilungskoeffizienten $\left(f_s = \frac{c_{as}}{c_s}\right)$ gegen die Konzentration der Ameisensäure in der Salzlösung c_s aufgetragen,



c_s = Ameisensäurekonzentration in der 100 g/l *NaCl* enthaltenden 0·5 norm. H_2SO_4

Fig. 4.

Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Äther und einer 100 g/l *NaCl* enthaltenden 0·5 norm. H_2SO_4 (vgl. Tabelle 18).

+ Verteilungskoeffizienten aus c_{as} und c_s berechnet.
○ „ „ c_{as} „ A „
— · — · „ zwischen Äther und Wasser.
— — — „ „ „ „ 0·5 norm. H_2SO_4.

wobei die Kreise (○) den aus A und c_{as} berechneten, die Kreuze (+) den unmittelbar bestimmten Werten von f entsprechen. Sie ergeben, den Erwartungen und vorstehenden Erfahrungen über Polymerisation der Ameisensäure nur im Äther entsprechend, wieder eine gerade Linie.

Beim Vergleich mit den geraden Linien, die für 0·5 norm. Schwefelsäure und für Wasser gelten und in der Fig. 4 als gestrichelte Kurven eingetragen sind, ergibt sich eine etwas stärkere Neigung gegen die Abszissenachse, als die für 0·5 norm. Schwefelsäure geltende gerade Linie besitzt. Die dadurch angezeigte grössere Polymerisation im Äther ist mit der wasserentziehenden Wirkung des Kochsalzes auf

den Äther zu erklären, der infolgedessen wasserärmer wird und daher an dissoziierender Kraft verliert.

Die Polymerisationskonstante $\varkappa$ wurde mit Hilfe der oben (S. 208) theoretisch abgeleiteten Gleichung

$$f = (2 \cdot \varkappa \cdot f_0^2) c_w + f_0$$

berechnet, und zwar nicht aus den einzelnen Verteilungsversuchen, sondern der grösseren Genauigkeit wegen aus der Neigung der Geraden. Dabei wurde für den wahren Verteilungskoeffizienten f_0 der aus Fig. 4 durch graphische Extrapolation bei $c_s = 0$ gefundene Wert

$$f_{s_0} = 0{\cdot}4000$$

eingesetzt. Es ergibt sich dann die Polymerisationskonstante der Ameisensäure im Äther neben 0·5 norm. schwefelsaurer, 100 Gramm/Liter Kochsalz enthaltenden Lösung

$$\varkappa = 0{\cdot}158.$$

Bei reinem Wasser beträgt sie nur 0·139, bei 0·5 norm. Schwefelsäure allein 0·147. Setzt man $\varkappa$ und f_0 in die obige Gleichung ein, so erhält man:

$$f_s = 0{\cdot}0506 \cdot c_s + 0{\cdot}4000$$

Tabelle 19.

Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Äther und einer 100 g Kochsalz in 1 Liter enthaltenden 0·5 norm. Schwefelsäure für runde Konzentrationen der Ameisensäure in der wässerigen (c_s) und ätherischen Phase (c_{as}).

c_s	$f_s = \frac{c_{as}}{c_s}$	Diff.	c_{as}	$f_s = \frac{c_{as}}{c_s}$	Diff.
1·2	0·4607	50	0·60	0·4653	49
1·1	0·4557	51	0·55	0·4604	49
1·0	0·4506	51	0·50	0·4555	50
0·9	0·4455	50	0·45	0·4505	51
0·8	0·4405	51	0·40	0·4454	52
0·7	0·4354	51	0·35	0·4402	53
0·6	0·4303	50	0·30	0·4349	54
0·5	0·4253	51	0·25	0·4295	56
0·4	0·4202	50	0·20	0·4239	57
0·3	0·4152	51	0·15	0·4182	36
0·2	0·4101	50	0·12	0·4146	23
0·1	0·4051	51	0·10	0·4123	24
0·0	0·4000		0·08	0·4099	24
			0·06	0·4075	25
			0·04	0·4050	25
			0·02	0·4025	25
			0·00	0·4000	

und wenn man für c_s den Wert $\frac{c_{as}}{f_s}$ einführt (vgl. S. 214):

$$f_s = 0{\cdot}2000 + \sqrt{0{\cdot}0400 + 0{\cdot}0506 \cdot c_{as}}.$$

Nach diesen beiden Gleichungen kann für jede Konzentration von Ameisensäure in der Salzlösung oder im Äther der zugehörige Verteilungskoeffizient berechnet werden. Dies ist in Tabelle 19 für runde Konzentrationen von c_s und c_{as} ausgeführt.

b) Volumenänderungen von wassergesättigtem Äther und einer 100 Gramm/Liter Kochsalz enthaltenden 0·5 norm. Schwefelsäure beim Schütteln bis zum Gleichgewicht.

Die Volumenänderungen sind bei diesen verhältnismässig konzentrierten Lösungen andere als bei den bisherigen verdünnten Lösungen, weil Kochsalz einerseits infolge seiner aussalzenden Wirkung die Löslichkeit des Äthers in der Salzlösung verringert und andererseits dem Äther Wasser entzieht. Während der wassergesättigte Äther neben reinem Wasser oder verdünnten Lösungen nur durch Auflösung bei unveränderter Zusammensetzung an Volumen abnimmt, ändert sich jetzt auch seine Zusammensetzung durch die wasserentziehende Wirkung der Kochsalzlösung. Diese letzte Korrektur wird dann wesentlich, wenn ein mehrfaches Volumen an Äther gegenüber der wässerigen Phase angewendet wird.

Der Zusammenhang zwischen den Volumenänderungen und den Löslichkeiten und Dichten der Stoffe ergibt sich aus folgender Überlegung:

Ist der benutzte Äther mit reinem Wasser gesättigt, so ergeben sich aus dem Gesamtgewicht beider Phasen und aus dem Gewicht des reinen Äthers vor und nach dem Schütteln folgende Gleichungen, worin die bisherigen Bezeichnungen (vgl. S. 219) beibehalten sind und für den Index w, der für Wasser galt, jetzt der Index s für Salzlösung eingesetzt ist:

$$v_{s_0} \cdot d_s + v_{a_0} \cdot d_{aw} = v_s \cdot d_{sa} + v_a \cdot d_{as},$$

$$v_{a_0} \cdot d_{aw} \cdot m_a = v_s \cdot d_{sa} \cdot m_s + v_a \cdot d_{as} \cdot m_{as}.$$

Daraus folgt:

$$\varphi_s = \frac{v_s}{v_{s_0}} = \frac{m_{as}}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_s}{d_{sa}} + \frac{m_{as} - m_a}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_{aw}}{d_{sa}} \cdot \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}},$$

$$\varphi_{as} = \frac{v_{as}}{v_{a_0}} = \frac{m_a - m_s}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_{aw}}{d_{as}} - \frac{m_s}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_s}{d_{as}} \cdot \frac{v_{s_0}}{v_{a_0}}.$$

Bezeichnet man in der Gleichung für φ_s, analog den obigen Ableitungen für rein wässerige Lösungen, den konstanten Ausdruck

$$\frac{m_{as}}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_s}{d_{sa}}$$

mit u_s und den ebenfalls konstanten Faktor

$$\frac{m_{as} - m_a}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_{aw}}{d_{sa}},$$

der sich wegen der geringen Differenz von m_{as} und m_a (Gramm Äther in 1 g ätherischer Phase neben Salzlösung und neben Wasser) als ein Korrektionsglied erweist, mit Δ_s, so folgt:

$$\varphi_s = u_s + \Delta_s \cdot \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}} \tag{a}$$

und für φ_{as} nach einer Umformung, wobei man

$$\frac{m_s}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_s}{d_{as}} = u_{as}$$

und den Ausdruck

$$\frac{d_{aw} - d_{as}}{d_{as}} - \frac{m_{as} - m_a}{m_{as} - m_s} \cdot \frac{d_{aw}}{d_{as}} = \Delta_{as}$$

setzt:

$$\varphi_{as} = 1 + \Delta_{as} - u_{as} \cdot \frac{v_{s_0}}{v_{a_0}}. \tag{b}$$

Die Gleichungen (a) und (b) erlauben nun, die φ-Werte für alle Verhältnisse der Anfangsvolumina beider Phasen zu berechnen, wenn die Werte von Δ_s, u_s, Δ_{as} und u_{as} bekannt sind. Diese lassen sich aus den Gleichungen und den bisher bekannten Werten φ_{s_1} und $(\varphi_{as})_1$ bei gleichen Anfangsvolumina beider Phasen nicht berechnen, vielmehr muss man mindestens noch bei einem von 1 möglichst verschiedenen Verhältnis von $v_{a_0} : v_{s_0}$ die Volumenänderungen experimentell bestimmen; die Berechnung von Δ und u aus den Löslichkeiten und Dichten wäre zu ungenau.

Daher wurden für eine 100 Gramm/Liter Kochsalz enthaltende Lösung, die gleichzeitig an Schwefelsäure 0·5 norm. war, die φ-Werte bei den Verhältnissen $v_{a_0} : v_{s_0}$ von etwa 1, etwa 3 und etwa 6 durch besondere Versuche ermittelt. Die Volumenänderung wurde, wie von Mylius, durch die Konzentrationsänderung gewisser in der wässerigen und ätherischen Phase gelöster Stoffe vor und nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt; und zwar für die wässerige Phase durch gewichtsanalytische Bestimmung von Schwefelsäure als Bariumsulfat, für die ätherische Phase durch titrimetrische Bestimmung darin ge-

lösten Jods. Die Ausführung der Versuche entspricht den oben (S. 216) gemachten Angaben.

Die Proben wurden mit immer derselben Pipette entnommen, die „auf Einguss“ geeicht war. Die angewendeten Anfangsvolumina der wässerigen und der ätherischen Phase waren:

1. $v_{s_0} = 50{\cdot}065$, $v_{a_0} = 49{\cdot}918$ (ungefähr 1 : 1)

2. $v_{s_0} = 25{\cdot}895$, $v_{a_0} = 75{\cdot}813$ („ 1 : 3)

3. $v_{s_0} = 25{\cdot}895$, $v_{a_0} = 3 \times 49{\cdot}918 \doteq 149{\cdot}75$ (ungefähr 1 : 6)

Nach Entnahme von je zwei Proben aus der Vorratslösung und aus der wässerigen Phase nach Einstellung des Gleichgewichtes ergaben die Analysen der Pipetteninhalte:

Ursprüngliche Lösung 588·8, 589·1, im Mittel 589·0 mg $BaSO_4$
Versuch 1 . . . . 570·7, 569·3, „ „ 570·0 mg $BaSO_4$
Versuch 2 . . . . 569·4, 568·8, „ „ 569·1 mg $BaSO_4$
Versuch 3 . . . . 568·0, 567·8, „ „ 567·9 mg $BaSO_4$

Bezeichnet man die entsprechenden φ-Werte mit φ_1, φ_3 und φ_6, wobei der Zahlenindex das ungefähre Verhältnis $\frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}$ angibt, so berechnen sich aus den Mittelwerten der Analysen:

$$(\varphi_s)_1 = 1{\cdot}0333$$
$$(\varphi_s)_3 = 1{\cdot}0350$$
$$(\varphi_s)_6 = 1{\cdot}0372.$$

Mit der oben für φ_s abgeleiteten Formel

$$\varphi_s = u_s + \Delta_s \cdot \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}$$

stehen die Ergebnisse, wie sich durch einfache Rechnung ergibt, dann in befriedigendem Einklang, wenn man für u_s 1·0327, für Δ_s 0·00078 einsetzt.

	Gefunden	Nach der Formel $\varphi_s = 1{\cdot}0327 + 0{\cdot}00078 \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}$
$(\varphi_s)_1$	1·0333	1·0335
$(\varphi_s)_3$	1·0350	1·0350
$(\varphi_s)_6$	1·0372	1·0372

Dieselben Anfangsvolumina wurden auch für die Versuche zur Bestimmung der Volumenänderung der ätherischen Phase aus der Konzentrationsänderung darin gelösten Jods benutzt. Bei den Titrationen mit etwa $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung wurde auf Zusatz von Stärkelösung verzichtet, da wegen der Anwesenheit von Äther der Umschlagspunkt von gelb auf farblos scharf zu erkennen war. Ebenso wurden die kleinen Mengen Jod, die in die wässerige Phase übergegangen waren, mit etwa $^1/_{50}$ norm. Thiosulfatlösung titriert und zur Korrektion verwertet. Die der Ausgangslösung und den drei Versuchen entnommenen Proben von je 10·062 ccm verbrauchten:

Ausgangslösung:	15·65, 15·66, 15·66 ccm	etwa	$^1/_{10}$	norm.	$Na_2S_2O_3$
Versuch 1:	16·31, 16·33 —	„	„	$^1/_{10}$	„	$Na_2S_2O_3$
Korrektion:	0·09 — —	„	„	$^1/_{10}$	„	$Na_2S_2O_3$
Versuch 2:	15·93, 15·93 —	„	„	$^1/_{10}$	„	$Na_2S_2O_3$
Korrektion:	0·03 — —	„	„	$^1/_{10}$	„	$Na_2S_2O_3$
Versuch 3:	15·80, 15·82 —	„	„	$^1/_{10}$	„	$Na_2S_2O_3$
Korrektion:	0·015 — —	„	„	$^1/_{10}$	„	$Na_2S_2O_3$

Da immer dieselbe Pipette verwendet wurde, ergeben sich die Werte von φ_{as} durch Division der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$norm. Thiosulfatlösung und so berechnet sich:

$$(\varphi_{as})_1 = 0{\cdot}9549$$

$$(\varphi_{as})_3 = 0{\cdot}9812$$

$$(\varphi_{as})_6 = 0{\cdot}9902.$$

Mit Hilfe der oben für φ_{as} theoretisch abgeleiteten Gleichung

$$\varphi_{as} = 1 + \Delta_{as} - u_{as} \cdot \frac{v_{s_0}}{v_{a_0}}$$

ergeben sich nun aus den ermittelten Werten von $(\varphi_{as})_1$, $(\varphi_{as})_3$ und $(\varphi_{as})_6$ und den dabei angewendeten Anfangsvolumina beider Phasen drei Gleichungen, aus denen sich abgerundet

$$\Delta_{as} = -0{\cdot}004 \quad \text{und} \quad u_{as} = 0{\cdot}041$$

berechnet.

	Berechnet nach $1 - 0{\cdot}004 - 0{\cdot}041 \frac{v_{s_0}}{v_{a_0}}$	Experimentell gefunden
$(\varphi_{as})_1$	0·955	0·955
$(\varphi_{as})_3$	0·982	0·981
$(\varphi_{as})_6$	0·989	0·990

c) Berechnung der Formeln und Tabellen.

Die beiden eben gewonnenen Gleichungen

$$\varphi_s = u_s + \Delta_s \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}} = 1{\cdot}0327 + 0{\cdot}00078 \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}$$

und

$$\varphi_{as} = 1 + \Delta_{as} - u_{as} \cdot \frac{v_{s_0}}{v_{a_0}} = 0{\cdot}996 - 0{\cdot}041 \frac{v_{s_0}}{v_{a_0}}$$

erlauben nun die φ-Werte für beliebige Verhältnisse der Anfangsvolumina beider Phasen zu berechnen. Setzt man die so korrigierten Werte von φ in die für rein wässerige Lösungen gültigen Formeln (1) und (2) (S. 217) ein, so folgt für die Gesamtameisensäuremenge A die Formel

$$A = c_{as}\left[\frac{v_{s_0}}{f_s}\left(u_s + \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}\Delta_s\right) + v_{a_0}\left(1 + \Delta_{as} - u_{as}\frac{v_{s_0}}{v_{a_0}}\right)\right]$$

und für den **Faktor**, mit dem die im Äther gefundene Ameisensäurekonzentration c_{as} multipliziert werden muss, um die Anfangskonzentration in der Salzlösung c_0 zu erhalten:

$$F = \frac{u_s + \Delta_s \cdot \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}}{f_s} + \frac{v_{a_0}}{v_{s_0}} (1 + \Delta_{as}) - u_{as}.$$

Für den praktischen Gebrauch sind diese Faktoren F für 0.5 norm. Schwefelsäure, die gleichzeitig 100 Gramm/Liter Kochsalz enthält, für verschiedene runde Verhältnisse von $v_{a_0} : v_{s_0}$ und für runde Konzentrationen der Ameisensäure in der ätherischen Phase c_{as} nach obigen Formeln berechnet und in Tabelle 20 zusammengestellt. Zur Berechnung wurde der Verteilungskoeffizient f_s aus Tabelle 18 (vgl. S. 226) abgelesen und für Δ_{as}, Δ_s, u_{as} und u_s die oben ermittelten Werte eingesetzt.

Tabelle 20.

Faktoren $F = \frac{c_0}{c_{as}}$ zur Berechnung der Ameisensäurekonzentration c_0 der angewandten wässerigen, 100 g Kochsalz in 1 Liter enthaltenden, an Schwefelsäure 0.5 norm. Lösung aus der analytisch gefundenen Gleichgewichtskonzentration c_{as} der ätherischen Phase nach dem Schütteln mit wassergesättigtem Äther bei 18° für runde Verhältnisse der Anfangsvolumina von Lösung v_{s_0} und Äther v_{a_0}.

c_{as} \ $\frac{v_{a_0}}{v_{s_0}}$	1	Diff.	2	Diff.	5	Diff.	10	Diff.
0.60	3.184	24	4.174	23	7.167	23	12.155	24
0.55	3.208	24	4.197	24	7.190	25	12.179	24
0.50	3.232	25	4.221	26	7.215	25	12.203	25
0.45	3.257	26	4.247	26	7.240	26	12.228	27
0.40	3.283	28	4.273	27	7.266	28	12.255	28
0.35	3.311	28	4.300	29	7.294	28	12.283	28
0.30	3.339	31	4.329	30	7.322	31	12.311	31
0.25	3.370	31	4.359	32	7.353	32	12.342	32
0.20	3.401	34	4.391	34	7.385	33	12.374	33
0.15	3.435	20	4.425	20	7.418	21	12.407	21
0.12	3.455	15	4.445	15	7.439	14	12.428	15
0.10	3.470	14	4.460	14	7.453	15	12.443	15
0.08	3.484	15	4.474	15	7.468	15	12.458	15
0.06	3.499	16	4.489	16	7.483	15	12.473	15
0.04	3.515	16	4.505	16	7.498	16	12.488	16
0.02	3.531	16	4.521	16	7.514	17	12.504	16
0.00	3.547		4.537		7.531		12.520	

Mit Hilfe dieser Tabelle 20 lässt sich nun die Ameisensäure in Salzlösungen bestimmen, indem man die Lösung an Schwefel-

säure 0·5 norm. macht und ihr ausserdem so viel Kochsalz zusetzt, dass sie etwa 100 Gramm/Liter enthält. Dabei wird es wenig ausmachen, ob dieser Kochsalzgehalt genau erreicht ist und ob ein kleiner Teil des Kochsalzes durch andere Salze ersetzt ist; die Resultate werden in etwas abweichenden Fällen nur unwesentlich beeinflusst werden. Die Lösung wird mit passenden Mengen wassergesättigten Äthers bis zum Gleichgewicht geschüttelt, die Ameisensäurekonzentration in der ätherischen Phase ermittelt und daraus die Ameisensäurekonzentration der mit Schwefelsäure und Kochsalz versetzten Lösung c_0 mit Hilfe des aus Tabelle 20 zu interpolierenden Faktors berechnet.

Zum Belege der Richtigkeit dieser Faktoren und um zu zeigen, welche Genauigkeit sich bei einer Ameisensäurebestimmung auf die beschriebene Art erreichen lässt, wurde bei den früher ausgeführten Versuchen der Tabelle 18 (S. 226) die angewendete Ameisensäuremenge A als unbekannt angenommen und diese sowie die Anfangskonzentration der Ameisensäure c_0 aus den experimentell gefundenen Werten von c_{as} und den bekannten Anfangsvolumina v_{a_0} und v_{s_0} mit Hilfe der Tabelle 20 berechnet. In Tabelle 21 sind die berechneten Werte den wirklichen gegenübergestellt und zeigen eine befriedigende Übereinstimmung[1]. Der durchschnittliche Fehler beträgt nur 0·26%. Bemerkenswert ist die wesentlich grössere Genauigkeit bei den beiden letzten Versuchen der Tabelle, bei denen etwa zehnmal so viel Äther wie wässerige Phase angewendet wurde; die Abweichung beträgt hier weniger als 0·1 mg Ameisensäure.

Zusammenfassung.

1. Der Verteilungskoeffizient von Ameisensäure zwischen Äther und Wasser wurde bei 18° für Konzentrationen bis mehr als 1 Mol/Liter bestimmt. Trotz rechnerischer Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation der Ameisensäure im Wasser ergab sich der Verteilungskoeffizient der undissoziierten Ameisensäure nicht konstant, sondern von der Konzentration in der wässerigen Phase linear abhängig; es bewegt sich $f = \frac{c_a}{c_w}$ von 0·395 (bei $c_w = 0{\cdot}0446$) bis 0·454 (bei $c_w = 1{\cdot}343$).

2. Der Verteilungskoeffizient von Ameisensäure zwischen Äther und 0·5 norm. Schwefelsäure (wobei die elektrolytische Dissoziation in

[1] Die Übereinstimmung wird zum Teil noch besser, wenn man für die Interpolation des Faktors F aus Tabelle 20 auch bei den ersten fünf Versuchen die kleine Differenz von v_{s_0} und v_{a_0} berücksichtigt.

Tabelle 21.

Bestimmung von Ameisensäure in wässeriger, an Schwefelsäure 0·5 norm., 100 Gramm/Liter Kochsalz enthaltender Lösung durch Schütteln mit wassergesättigtem Äther bei 18°.

Vol. d. angewandten		Zur Analyse äther. Lösung ccm	Gefundene Konzentration in der ätherischen Lösung Mol/Liter c_{as}	Verteilungskoeffizient $f_s = \frac{c_{as}}{c_s}$ aus Tab. 19	Faktor $F = \frac{c_0}{c_{as}}$ aus Tab. 20	Anfangskonzentration Mol/Liter c_0		Ameisensäuremenge mg A		
wässerigen Lösung v_{s_0} ccm	wasserges. Äthers v_{a_s} ccm					gefund.	angew.	gefund.	angew.	Diff. %
50·065	49·918	3·052	0·3114	0·4361	3·333	1·038	1·032	2391	2379	+ 0·51
50·065	49·918	3·052	0·2013	0·4244	3·398	0·6944	0·6967	1600	1605	− 0·33
50·065	49·918	10·062	0·1415	0·4172	3·441	0·4869	0·4856	1122	1119	+ 0·26
50·065	49·918	20·078	0·06020	0·4075	3·499	0·2106	0·2111	485·3	486·3	− 0·20
50·065	49·918	20·078	0·06049	0·4076	3·499	0·2116	0·2111	487·6	486·3	+ 0·27
11·251	99·836	49·918	0·009267	0·4012	11·396	0·01056	0·01055	54·68	54·61	+ 0·14
11·251	99·836	49·918	0·009267	0·4012	11·396	0·01056	0·01055	54·68	54·61	+ 0·14

Durchschnittlicher Fehler ± 0·26%

der wässerigen Phase praktisch vollkommen zurückgedrängt ist) wurde ebenfalls bei 18° im gleichen Konzentrationsbereich bestimmt. Der Verteilungskoeffizient wurde dabei etwas zugunsten des Äthers erhöht und wiederum von der Konzentration der Ameisensäure in der wässerigen Phase linear abhängig gefunden.

3. Entsprechende Resultate ergab die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure zwischen Äther und einer 100 Gramm/Liter Kochsalz enthaltenden 0·5 norm. Schwefelsäure für Konzentrationen bis etwa 1 Mol/Liter.

4. Der Gang der Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration erklärt sich durch Polymerisation der Ameisensäure im Äther. Aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet sich die Bildung von Doppelmolekeln mit folgenden Polymerisationskonstanten

$$\varkappa = \frac{[(HCOOH)_2]}{[HCOOH]^2}:$$

für Äther gesättigt mit Wasser . . . . $\varkappa = 0{\cdot}139$
" " " " 0·5 norm. H_2SO_4 . . . $\varkappa = 0{\cdot}147$
" " " " einer 100 Gramm/Liter $NaCl$ enthaltenden 0·5 norm. H_2SO_4 . . $\varkappa = 0{\cdot}158$.

Die kleinen Unterschiede der Polymerisationskonstante sind in dem mit der Zusammensetzung der wässerigen Phase wechselnden Wassergehalt des Äthers begründet.

5. Aus diesen Messungen und Berechnungen ergibt sich der wahre Verteilungskoeffizient der einfachen undissoziierten Molekeln $HCOOH$ bei 18°

zwischen Äther und Wasser zu . . . . . . $f_0 = 0{\cdot}393$
" " " 0·5 norm. H_2SO_4 . . . . $f_0 = 0{\cdot}398$
" " " einer 100 Gramm/Liter $NaCl$ enthaltenden 0·5 norm. H_2SO_4 . . . . $f_0 = 0{\cdot}400$.

6. Für die Anwendung der Verteilungskoeffizienten zu analytischen Zwecken wurden die Volumenänderungen der Phasen beim Schütteln von Äther mit wässerigen, an Schwefelsäure 0·5 norm. Lösungen teils Versuchen von B. Mylius entnommen, teils experimentell — auch für beliebige Verhältnisse der Anfangsvolumina der beiden Phasen und auch für kochsalzhaltige Lösungen — bestimmt.

7. Mit Hilfe dieser Volumenkorrektionsfaktoren und der Verteilungskoeffizienten lässt sich die Ameisensäurekonzentration einer an Schwefelsäure 0·5 norm. wässerigen Lösung aus der nach Schütteln mit wasser-

gesättigtem Äther im Äther gefundenen Ameisensäurekonzentration berechnen. Hierfür wurden Gleichungen theoretisch abgeleitet und Zahlenfaktoren tabellarisch zusammengestellt. Zur Bestimmung kleiner Ameisensäuremengen empfiehlt sich die Anwendung eines mehrfachen Äthervolumens.

8. Ameisensäurebestimmungen, die nach diesem Verfahren in sonst reiner 0·5 norm. Schwefelsäure ausgeführt wurden, liessen die angewendete Ameisensäure (2·4 bis 0·011 g) mit einem durchschnittlichen Fehler von ± 0·38 % wiederfinden.

9. Ameisensäurebestimmungen, die nach diesem Verfahren in einer an Schwefelsäure 0·5 norm. und ausserdem 100 Gramm/Liter Kochsalz enthaltenden Lösung ausgeführt wurden, ergaben ebenfalls nur einen Fehler von ± 0·26 % im Mittel. Der Zusatz von Kochsalz soll in praktischen Fällen den Einfluss kleiner Mengen fremder Salze verdecken.

Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen.

I. Mitteilung: Alkalipeptisierte Zinnsäure.

Von

Robert Wintgen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 22.)

Vorliegende Untersuchung, über deren Ergebnisse bereits kurz berichtet wurde[1]), stellt im wesentlichen einen Versuch dar, an Hand einer Reihe für Kolloide relativ genauer und gut reproduzierbarer Messungen, die bekannten Gesetze über die Wanderung der gewöhnlichen Ionen in Elektrolytlösungen auf die Mizellionen in Kolloidlösungen zu übertragen, sie schliesst sich also an die Untersuchungen von Ducleaux an. Hierbei gewinnen wir gleichzeitig einen Einblick in die genauere Zusammensetzung der in den Lösungen der Elektrolytkolloide enthaltenen Mizellen.

Diese Mizellen bilden nach den von Zsigmondy[2]) entwickelten Vorstellungen den wesentlichen Bestandteil der durch Peptisation entstandenen Sole anorganischer Kolloide. Es sei zunächst am Beispiel der Zinnsäurepeptisation die Mizellbildung näher erläutert. Nach den Untersuchungen Mecklenburgs haben wir zwischen Primärteilchen und Sekundärteilchen zu unterscheiden. Die ersten sind massiv mit Zinnsäure erfüllt, und durch ihre mehr oder weniger lose Zusammenlagerung unter Einschluss des Dispersionsmittels entstehen die Sedundärteilchen. Bei der Peptisation, bei Zinnsäure z. B. bei der Einwirkung von Alkali, werden nach Zsigmondys Vorstellungen Zinnsäuremoleküle

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 300 (1922).

[2]) R. Zsigmondy, Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie II. Elektrische Ladung und der Begriff „Mizelle", Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 292 (1922).

vornehmlich auf der Oberfläche der Primärteilchen in neutrales oder saures Kaliumstannat verwandelt. In den relativ verdünnten Lösungen, um die es sich fast durchweg handelt, tritt Dissoziation, also Bildung freibeweglicher Ionen, hauptsächlich an der Oberfläche der Sekundärteilchen ein[1]), so dass schliesslich in der Lösung negativ elektrisch geladene Zinnsäurekolloidteilchen und positiv geladene Kaliumionen enthalten sind. Das mehrfach negativ geladene Kolloidteilchen zusammen mit den zu ihm gehörigen Kaliumionen wird als Mizelle, das geladene Kolloidteilchen als Mizellion bezeichnet; die Mizelle wurde von Zsigmondy folgendermassen versinnbildlicht:

$$\boxed{SnO_2}\, SnO_3^{--} + 2K^+.$$

Unter der Voraussetzung, dass das einfach negativ geladene saure Stannation die Aufladung bewirkt, würde man zu schreiben haben:

$$\boxed{SnO_2}\, SnO_3H^- + K^+.$$

Eine ganze Reihe schon früher bekannter, besonders aber zahlreicher Erscheinungen, die in jüngster Zeit im Göttinger Institut für anorganische Chemie näher untersucht worden sind, weisen darauf hin, dass nicht alles zur Peptisation verwandte Alkali in Form von freien Ionen in der Lösung vorhanden ist[2]). Ein sehr beträchtlicher Teil des Alkalis steht in einem festen Verbande mit den Kolloidteilchen der Zinnsäure. Welchen Kräften der Verband seine Beständigkeit verdankt, darauf soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, dass Wo. Pauli der Ansicht ist, die Mizelle sei als ein kompliziert zusammengesetztes, stufenweise dissoziiertes Komplexsalz einer vielbasischen Säure anzusehen. Er nimmt also an, dass nur ein Teil des Kaliums abdissoziiert, und der Rest mit dem komplexen Zinnsäure-

---

[1]) Siehe Zsigmondy, loc. cit., Fig. 1.

[2]) Siehe die diesbezüglichen Dissertationen über Seifen, kolloides Vanadinpentoxyd, kolloide Zinnsäure aus den Jahren 1920, 1921, 1922. Dass auch bei gewöhnlichen ternären Elektrolyten, z. B. bei Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle, ein Teil des Halogens mit dem Metall zur Kathode wandern muss, geht aus den Untersuchungen von Drucker [Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 797 (1913)] an wässerigen Lösungen von $BaCl_2$, $BaBr_2$ und $ZnCl_2$ hervor. Gemäss den Dissoziationsformeln

$$(AB_2)_2 \rightleftarrows AB_3^- + AB^+$$
$$AB_3^- \rightleftarrows AB_2 + B^-$$
$$AB^+ \rightleftarrows A^{++} + B^-$$

muss der Teil von B, der in Form von AB^+ vorhanden ist, mit dem A zur Kathode wandern.

ion verbunden bleibt. Es scheint aber mit unseren heutigen Kenntnissen weit besser vereinbar, sich vorzustellen, dass das Alkali als solches oder in Form eines zinnsauren Salzes im Innern der kolloiden Zinnsäureteilchen adsorbiert oder sonst irgendwie mechanisch festgehalten wird.

Ohne auf die Ursache der Erscheinung näher einzugehen, soll im folgenden derjenige Teil des Alkalis, der nicht in Form freier Ionen vorhanden ist, kurz als eingeschlossenes Alkali bezeichnet werden. Dementsprechend wäre der Mizelle folgendes Symbol zuzuweisen:

$$\boxed{SnO_2;\, K_2O}\, SnO_3H^- + K^+$$

oder wenn man noch das in der Mizelle enthaltene Wasser berücksichtigt:

$$\boxed{SnO_2;\; K_2O;\; H_2O}\, SnO_3H^- + K^+$$ [1]).

Streng genommen wird hierdurch die Struktur eines Äquivalentes der Mizelle versinnbildlicht, d. h. des Bruchteiles der Mizelle, der nur eine elektrische Ladung trägt. Die ganze Mizelle ist in der Form

$$\left(\boxed{SnO_2;\; K_2O;\; H_2O}\, SnO_3H^-\right)_n + nK^+$$ [2])

zu schreiben, wobei n die Anzahl Ladungen bedeutet, die auf einem Kolloidteilchen haften. Darüber, wie gross n ist, lässt sich vorläufig nichts bestimmtes aussagen. Dagegen kann man, wie im folgenden gezeigt werden soll, durch Ultrafiltration, durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen näheres über die Zusammensetzung des elektrochemischen Äquivalentes erfahren, d. h. darüber, wieviel Moleküle Zinnsäure auf ein Äquivalent der Mizelle entfallen und wieviel Mol Alkali in diesem Äquivalent eingeschlossen sind. Den ersten Wert wollen wir im folgenden mit Äquivalentaggregation A bezeichnen, die in einem Äquivalent eingeschlossenen Mole K_2O mit B. Schon Varga[3]) hat aus seinen Überführungsversuchen das elektrochemische Äquivalent mit verschiedenen Alkalimengen peptisierter Zinnsäure berechnet. Am nächstliegenden wäre es, zu versuchen, das elektrochemische Äquivalent in der gewöhnlichen Weise aus der an der Anode abgeschiedenen Zinnsäuremenge festzustellen. Zwar erhält man bei der Elektrolyse

---

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 535, 863.

[2]) Durch dieses Symbol soll also die qualitative Zusammensetzung eines Sekundärteilchens angedeutet werden.

[3]) G. Varga, Koll. Beih. **11**, 25 (1919).

auf der Anode eine durchsichtige Gallerte von Zinnsäure; wie aber schon Zsigmondy nachgewiesen hat, ist diese Ausscheidung nicht vollständig. Das elektrochemische Äquivalent musste daher aus der überführten Menge Zinnsäure berechnet werden.

Darstellung und Zusammensetzung der untersuchten Sole und ihrer Ultrafiltrate.

Die den Untersuchungen zugrunde liegenden Messungen sind teils der erwähnten Arbeit von Varga entnommen, teils gemeinsam mit Littmann[1]) ausgeführt worden; dabei wurden die Zinnsäuresuspensionen aus Zinntetrachlorid und Wasser in gut ausgedämpften Jenaer Glasgefässen hergestellt, erst mit gewöhnlichem destillierten und dann so lange mit in einem Goldkühler kondensierten Leitfähigkeitswasser gewaschen, bis nach Absetzen der suspendierten Zinnsäure das überstehende Wasser bei Varga nur noch eine Leitfähigkeit von 3·5—4·0 bei Littmann eine solche von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ hatte. Zur Herstellung der Sole 25, 50 usw. wurde nach kräftigem Aufschütteln die nötige Menge der Suspension in einem Quarzkolben mit solchen vorher berechneten Mengen verdünnter karbonatfreier KOH-Lösung versetzt, dass auf ein Mol SnO_2 25, 50 usw. Mole K_2O kamen; dann wurde am Rückflusskühler unter sorgfältigem Ausschluss von Kohlensäure auf dem Wasserbade peptisiert und das entstandene Sol im Messkolben auf 100 ccm mit ausgekochtem Leitfähigkeitswasser aufgefüllt. Es sei noch erwähnt, dass die von Littmann verwandte Suspension etwa drei Monate, die Vargas volle vier Jahre gealtert war, dass sich aber, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, hinsichtlich Leitfähigkeit, Überführung und Ultrafiltration kein Unterschied zwischen beiden zeigte. Die Ultrafiltration geschah mit der von Varga (loc. cit.) beschriebenen Vorrichtung wieder unter sorgfältigem Ausschluss von Kohlensäure mit Hilfe von Kollodiumfiltern und Wasserstrahlpumpe; vor allem ist es nötig, zwischen diese und den Filtrationsapparat ein Absorptionsgefäss für CO_2 einzuschalten, da das Leitungswasser in der Pumpe merkliche Kohlensäuremengen an das Ultrafiltrat abgibt. Jedes Filter wurde nur einmal benutzt und durch dieses zunächst etwa 500 ccm Wasser, dessen Leitfähigkeit gemessen war, filtriert, um das Filter gut auszuwaschen. Hatte sich die Leitfähigkeit des Waschwassers nach dem Filtrieren praktisch nicht mehr geändert — bei Vargas Versuchen

[1]) K. Littmann, Über Dichte und Korngrösse feinteiliger Substanzen nebst einem Beitrag zur Peptisation der Zinnsäure, Diss. Göttingen 1921.

betrug die Leitfähigkeit des Filtrates gewöhnlich etwa $2 \cdot 10^{-6}$, bei den Versuchen von Littmann war sie nach dem Filtrieren von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ auf $3 \cdot 10^{-6}$ gestiegen — so wurde das Filter mit der Siebplatte auf einen Vakuumexsikkator gebracht, indem zum Auffangen des Filtrates eine Porzellanschale stand. Erst nach diesen Vorbereitungen wurde das zu untersuchende Sol ultrafiltriert. Die ersten Portionen des Filtrats dienten zum Ausspülen des Leitfähigkeitsgefässes, die folgenden zur eigentlichen Messung.

Für unsere Untersuchungen ist die Zusammensetzung des Ultrafiltrats von besonderem Interesse. In der Arbeit von Varga sind hierüber keine näheren Angaben gemacht, wohl aber in einer früheren Untersuchung von Heinz[1]). Danach ist bei Sol 200, 100 und 50 weder Alkali noch Zinnsäure im Ultrafiltrat festzustellen. Nach den Untersuchungen von Baumann[2]), der dieselbe Zinnsäuresuspension zu seinen Untersuchungen verwandte, wie Littmann, wird beim vollständigen Durchsaugen eines Sols 50 durch das Ultrafilter statt 0·2872 g SnO_2, der im ganzen im Sol vorhandenen Menge, 0·2833 g SnO_2 auf dem Filter als Rückstand gefunden. Praktisch wird man also die Ultrafiltrate der weiter unten behandelten Sole als zinnsäure- und alkalifrei ansehen dürfen.

Was im Ultrafiltrat enthalten ist und dessen die Leitfähigkeit des reinen Wassers übersteigende Leitfähigkeit hervorruft, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Trotz der angewandten Vorsichtsmassregeln scheint es nicht ausgeschlossen, dass sie von CO_2, NH_3 oder von gelöster Substanz der angewandten Gefässe[3]) herrührt, oder auch daher, dass die Kollodiumfilter beim langsamen Filtrieren der Sole trotz des guten Auswaschens doch noch etwas HNO_3 an das Ultrafiltrat abgegeben haben. Nach den Messungen von Littmann beträgt die spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates bei einem Sol 50 mit 0·5% SnO_2 im Mittel $9{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$. Nimmt man an, im Ultrafiltrat sei K_2SnO_3 enthalten, und setzt die Wanderungsgeschwindigkeit des SnO_3-Ions gleich der des Kaliumions gleich 75, so ergibt sich

$$1000\varkappa = 9{\cdot}19 \cdot 10^{-3} = n \cdot 150,$$

wo n die Äquivalentkonzentration an Kalium- und Zinnsäureionen ist; daraus wird $n = 0{\cdot}00006127$, dies entspricht 0·0004617 g SnO_2 und

1) E. Heinz, Diss. Göttingen 1914; R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie 89, 210 (1914).

2) K. Baumann, Über die Abhängigkeit der Kolloidreaktionen des Cassiusschen Goldpurpurs von denen der Zinnsäure; Diss. Göttingen 1921.

3) E. Heinz, loc. cit., S. 10.

0·0002887 g K_2O in 100 ccm, während das Sol gemäss seiner Herstellung 0·5 g SnO_2 und 0·006252 g K_2O enthält. Es braucht also nur ein geringer Bruchteil des im ganzen vorhandenen SnO_2 und K_2O im Ultrafiltrat zu sein, um dessen geringe Leitfähigkeit hervorzurufen[1]).

Leitfähigkeitsmessungen.

In der folgenden Zusammenstellung der in der üblichen Weise ausgeführten Messungen von Varga und Littmann bedeuten:

g = Gramm SnO_2 im Liter,

N = Solnummer = Mol SnO_2: Mol K_2O,

$\varkappa_s$ und $\varkappa_i$ = spezifische Leitfähigkeit des Sols und des Ultrafiltrates,

$\varkappa_m = \varkappa_s - \varkappa_i$ = spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils.

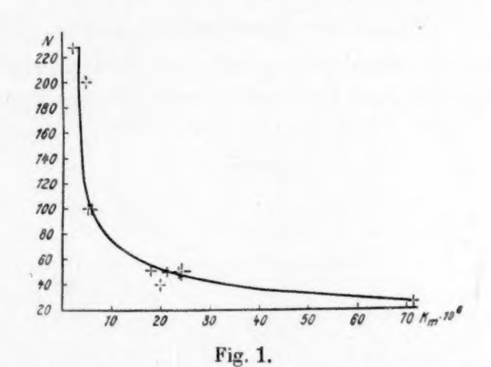


Fig. 1.
Spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils $\varkappa_m$.

Die Messungen 9, 10, 11 stammen von Littmann, die anderen sind der Arbeit von Varga entnommen. In der letzten Reihe ist unter Annahme von Proportionalität zwischen g und $\varkappa_m$ dieser Wert für alle Messungen auf den Gehalt $g = 5$ umgerechnet. Fig. 1 gibt die Abhängigkeit dieser Werte von N. Wie man aus den Messungen 3, 7, 9, 10 und 11 sieht, stimmen die Zahlen von Littmann mit denen von Varga gut überein, so dass die von Wo. Pauli[2]) gegen Vargas Messungen erhobenen Bedenken wohl im wesentlichen gegenstandslos werden.

[1]) Bei Berücksichtigung von Hydrolyse, wie sie bei der geringen Konzentration sicher weitgehend eintritt, werden die Werte noch kleiner.

[2]) Wo. Pauli, Koll. Zeitschr. **26**, 20 (1920).

Tabelle 1.

Spezifische Leitfähigkeit von Solen und Ultrafiltraten alkalipeptisierter Zinnsäure.

	g	N	$\varkappa_s \cdot 10^6$	$\varkappa_i \cdot 10^6$	$\varkappa_m \cdot 10^6$	$\varkappa_m \cdot 10^6$ $g = 5$
1	5·47	228	14·7	(12·1?)	(2·6?)	2·4
2	5·47	100	17·5	11·8	5·7	5·2
3	5·47	51·8	35·4	15·6	19·8	18·1
4	5·47	40	39·6	17·7	21·9	20·0
5	4·75	200	11·75	7·14	4·6	4·8
6	4·75	100	19·7	(14·0?)	(5·7?)	6·0
7	4·75	50	(34·3?)	10·7	22·6	23·8
8	4·75	25	86·1	18·3	67·8	71.4
9	10·79	50	65·98	13·64	52·34	24·25
10	10·79	50	64·61	18·27	46·34	21·48
11	10·79	50	71·74	19·20	52·54	24·35

Wanderungsgeschwindigkeiten.

Die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten sind in dem von v. Galecki[1]) nach Nernst und Coehn ausgeführten Apparate gemessen.

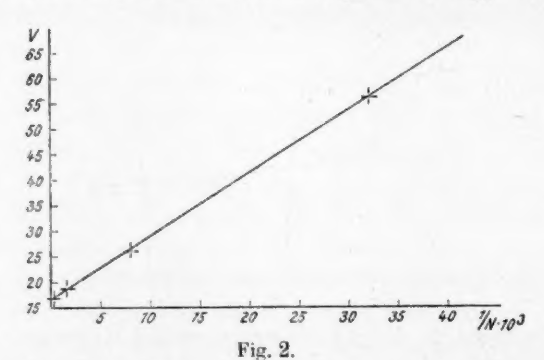


Fig. 2.

Wanderungsgeschwindigkeit der Zinnsäuremizellionen.

In der folgenden Tabelle 2 sind die zusammengehörigen Werte N, $\frac{1}{N}$, V und v zusammengestellt. Es bedeutet V die absolute Wanderungsgeschwindigkeit nach den Messungen von Varga (loc. cit.); v die relative Wanderungsgeschwindigkeit im Leitfähigkeitsmass ist gleich 96500 V.

Die Werte $\frac{1}{N} \cdot 10^3$ und v liegen ziemlich auf einer geraden Linie (siehe Fig. 2), aus der sich bequem die den N-Werten entsprechenden v-Werte entnehmen lassen.

[1]) A. v. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 199 (1912).

Tabelle 2.
Wanderungsgeschwindigkeit von Zinnsäuremizellionen.

N	$\frac{1}{N}\cdot 10^3$	$V\cdot 10^5$	v
7250	0·1371	17·3	16·7
604	1·656	19·5	18·8
125	8·000	28	27·0
31	32·25	57·3	55·3

Überführungsversuche.

Auch diese Messungen sind teils der schon zitierten Untersuchung von Varga entnommen, teils gemeinsam mit Littmann ausgeführt

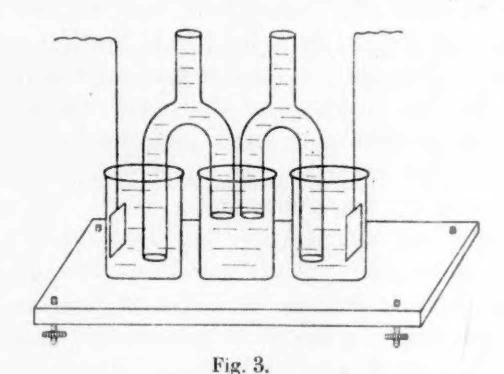


Fig. 3.

worden. Varga hat sich der schon von Heinz (loc. cit.) angegebenen Einrichtung bedient, in der die Überführung in zwei genau ausnivellierten durch ein weites Heberrohr verbundenen Tiegeln oder Schalen ausgeführt wurde. Dabei war es nicht möglich, zu prüfen, ob beim Stromdurchgang die Mittelschicht unverändert geblieben war. Littmann traf daher die folgende etwas genauer beschriebene Einrichtung: Drei möglichst ähnliche Bechergläser wurden mit dem zu untersuchenden Sol gefüllt, auf einer genau horizontalen Glasplatte, wie in Fig. 3 ersichtlich, mit weiten Hebern verbunden, deren äussere Rohre, wie schon bei Heinz angegeben, beträchtlich länger waren als die inneren, um zu vermeiden, dass die während der Überführung an SnO_2 verarmende und daher leichter werdende Kathodenflüssigkeit im Heberrohr in die Höhe steigt. Dann füllte man beide Heber durch Ansaugen an den oberen mit Gummischlauch und Quetschhahn versehenen Ansatz-

stücken mit dem Sol und schloss die Quetschhähne. Nach der Überführung wurde durch Öffnen der Quetschhähne der Heberinhalt wieder in die beiden Bechergläser abgelassen. In den beiden äusseren Bechergläsern befanden sich als Anode und Kathode zwei grosse Platinbleche. Durch Analyse des Sols im mittleren Becherglase nach der Überführung konnte geprüft werden, ob während des Versuches eine unveränderliche Mittelschicht erhalten geblieben war. Mit einem in den Stromkreis eingeschalteten Silbertitrationskoulometer wurde die durchgegangene Elektrizitätsmenge bestimmt. Die Überführung geschah bei einer Klemmspannung von 220 Volt. An der Anode hatte sich nach der Überführung eine beträchtliche Menge Zinnsäure abgeschieden. Bei keinem der Versuche konnte eine Gasentwicklung an den Elektroden beobachtet werden. Vor und nach der Überführung wurde das Gewicht des Inhaltes der Bechergläser und der an den Elektroden haftenden Flüssigkeit bzw. SnO_2 bestimmt. Nach Verteilen der an der Anode haftenden Zinnsäure in der Anodenflüssigkeit wurden je 50 ccm des Inhaltes der drei Bechergläser analysiert. Da die Überführung in offenen Gefässen vor sich ging, dazu beim Stromdurchgang der Inhalt der Bechergläser sich erwärmte, trat ein geringer Verlust an Flüssigkeit durch Verdunsten ein (im ganzen etwa 0·6 %). Auch sind natürlich nach der Überführung und Ablassen der Heberinhalte in den einzelnen Bechergläsern nicht mehr genau die gleichen Flüssigkeitsmengen vorhanden wie vorher. In beiden Versuchen ist der gleiche Verlust von 10 mg SnO_2 zu finden, wohl dadurch verursacht, dass sich an den Wänden der Heberrohre und Bechergläser etwas Zinnsäure lackartig und festhaftend abgeschieden hatte. Für die beiden in dieser Weise ausgeführten Versuche ergaben sich folgende zunächst unkorrigierten Werte (siehe Tabelle 3).

In beiden Fällen hat also die Mittelschicht ihre Zusammensetzung während der Überführung nicht geändert.

Zur Korrektion für das während der Überführung verdunstete Wasser wird angenommen, dass aus den drei Bechergläsern die gleiche Menge Wasser verdampft ist. Die für 1 F überführten Mole SnO_2 bzw. K_2O, im folgenden mit S und K bezeichnet, berechnen sich dann wie folgt[1]): Bezeichnet man für den Anodenraum bzw. Kathodenraum das Flüssigkeitsgewicht nach der Überführung mit G, die Mole SnO_2 in 1 g Flüssigkeit vor und nach der Überführung mit a und b, die im ganzen verdunstete Menge Wasser (= Gewicht der Gesamtflüssigkeit vor und

[1]) Vgl. E. Heinz, loc. cit., S. 33.

Tabelle 3.

Überführung alkalipeptisierter Zinnsäure.

I. Versuch.

Elektrizitätsmenge: 1·145 Coulombs	Gramm Flüssigkeit			Mol SnO_2 in 50 ccm (50·04 g)[1]		
	Mittelschicht	Kathode	Anode	Mittelschicht	Kathode	Anode
Vor der Überführung	65·4235	50·0376	50·0425	0·002155	0·002155	0·002155
Nach der Überführung	60·1190	49·7726	54·5993	0·002153	0·001462	0·002775
Zunahme	— 5·3045	— 0·2650	+ 4·5568	— 0·000002	— 0·000693	+ 0·000620

Elektrizitätsmenge: 1·145 Coulombs	Mol K_2O in 50 ccm (50·04 g)		
	Mittelschicht	Kathode	Anode
Vor der Überführung	0·0000431	0·0000431	0·0000431
Nach der Überführung	0·0000425	0·0000392	0·0000464
Zunahme	— 0·0000006	— 0·0000039	+ 0·0000033

II. Versuch.

Elektrizitätsmenge: 2·168 Coulombs	Gramm Flüssigkeit			Mol SnO_2 in 50 ccm (50·08 g)		
	Mittelschicht	Kathode	Anode	Mittelschicht	Kathode	Anode
Vor der Überführung	65·4520	50·0805	50·0833	0·002153	0·002153	0·002153
Nach der Überführung	59·0520	51·6876	53·9223	0·002153	0·001184	0·003056
Zunahme	— 6·4000	+ 1·6071	+ 3·8390	0·000000	— 0·000969	+ 0·000903

[1]) Der SnO_2-Gehalt wurde durch Eindampfen der Lösungen und Glühen des Rückstandes bestimmt; von den geringfügigen Korrektionen für den K_2O-Gehalt wurde schon wegen der sonstigen Versuchsfehler abgesehen.

nach der Überführung) mit V, die während des Versuches durchgegangene Anzahl Coulombs mit C, so ist

$$S = \frac{\left[b \cdot G - a\left(G + \frac{V}{3}\right)\right] \cdot 96500}{C}.$$

Denn nach der Überführung sind in G Gramm Flüssigkeit bG Mol SnO_2. Vor der Überführung waren statt der G Gramm Flüssigkeit $\left(G + \frac{V}{3}\right)$ Gramm mit $\left(G + \frac{V}{3}\right) a$ Mol SnO_2 vorhanden. Die Differenz ist die beim Durchgang von C Coulombs eingetretene Konzentrationsänderung. Entsprechendes gilt für K.

So ergeben sich aus den Werten der Tabelle 3 die in den beiden folgenden Tabellen 4 und 5 zusammengestellten Zahlen.

Tabelle 4.

Überführung der Zinnsäure.

		G	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^5$	$\frac{V}{3}$	C	S	S im Mittel
I. Versuch	Anode	54·60	4·306	5·546	0·33	1·145	55·87	(57·56)[1]
	Kathode	49·77	4·306	2·921	0·33	1·145	59·25	
II. Versuch	Anode	53·92	4·298	6·102	0·32	2·168	42·68	43·90
	Kathode	51·69	4·298	2·364	0·32	2·168	45·12	

Tabelle 5.

Überführung des Alkalis.

		G	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^5$	$\frac{V}{3}$	C	K	K im Mittel
Konzentration der Mittelschicht = 0·0000431	Anode	54·60	0·0861	0·0927	0·33	1·145	0·2806	0·3152
	Kathode	49·77	0·0861	0·0783	0·33	1·145	0·3497	
Konzentration der Mittelschicht = 0·0000425	Anode	54.60	0·0849	0·0927	0·33	1·145	0·3363	0·3178
	Kathode	49·77	0·0849	0·0783	0·33	1·145	0·2992	

[1]) Roher Versuch; siehe unten S. 255.

Hinsichtlich Tabelle 5 ist noch zu bemerken, dass die Elektrizitätsmenge C bei Versuch I nur ungenau bestimmt worden ist; legt man C von Versuch II der Berechnung zugrunde, so ergibt sich:

$$K = \frac{0{\cdot}3178 \cdot 57{\cdot}56}{43{\cdot}90} = 0{\cdot}4168.$$

Varga hat bei seinem Überführungsversuch mit Sol 50 für die pro 96500 Coulombs überführte Anzahl Mol SnO_2 die Werte 42·8 und 49·3 im Mittel 46·1, mit Sol 200; 100 und 25 die Werte 170·5; 87·8 und 23·4 gefunden.

Zusammengehörige Werte von N und S liegen auf einer Geraden (Fig. 4). Dies ist überraschend, wenn man die immerhin nicht un-

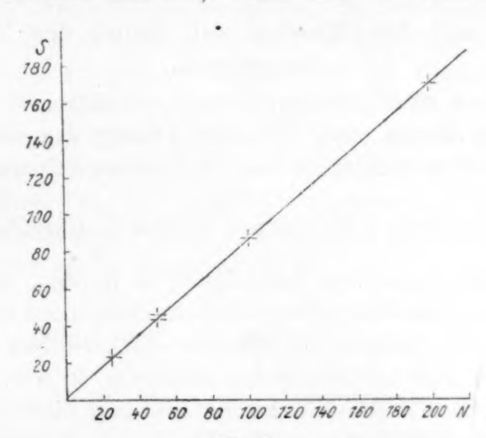


Fig. 4.
Die bei den verschiedenen Solen pro 1 F überführten Mole SnO_2.

beträchtlichen Versuchsfehler berücksichtigt. Wahrscheinlich sind die von Varga angegebenen Werte bereits graphisch durch eine Gerade ausgeglichen.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Überführungsmessungen mit beträchtlichen Ungenauigkeiten behaftet sind, besonders hinsichtlich der Messung der durchgegangenen Coulombs; zwar sind die Titrationen mit dem Silbertitrationsvoltameter mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden, aber so kleine Elektrizitätsmengen, wie sie bei der zur Verfügung stehenden Anordnung notwendig verwandt werden mussten, liessen sich auf diese Weise nicht genauer bestimmen. (Untersuchungen am kolloiden Eisenoxyd, Chromoxyd und Aluminiumoxyd in einem geeigneteren Überführungsapparat sind unterdessen im Gange.) Dass es sich um zweifellos reproduzierbare Werte handelt, geht aus

der Übereinstimmung der S-Werte aus den Versuchen Littmanns untereinander und mit denen Vargas hervor.

Aus den Messungen lässt sich die Zusammensetzung der Mizelle oder genauer des Mizelläquivalentes angenähert ermitteln. Hierbei kann es sich aber nur um Mittelwerte handeln, denn die ultramikroskopische Untersuchung der Sole durch Heinz (loc. cit.) und Baumann[1]) hat ergeben, dass es sich hier kaum um streng isodisperse Gebilde handelt. Im folgenden soll die Rechnung sowohl mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen als auch mit den Überführungswerten durchgeführt werden; wir werden sehen, dass die Ergebnisse praktisch zu denselben Resultaten führen.

Zusammensetzung der Mizellen auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen.

Gemäss dem oben Auseinandergesetzten stellen wir uns die Zusammensetzung der in einer kolloiden Lösung von alkalipeptisierter Zinnsäure enthaltenen Mizellen nach folgendem Schema vor:

$$\left(\boxed{x SnO_2;\ y K_2O;\ z H_2O} \ SnO_3H^- \right)_n + n K^+.$$

Dadurch soll die Vorstellung versinnbildlicht werden, dass das n-fach negativ geladene Mizellion seine Aufladung SnO_3H-Ionen verdankt und dass abgesehen von diesen aufladenden SnO_3H-Ionen im Kolloidion SnO_2, H_2O und K_2O vorhanden ist und zwar in dem molaren Verhältnis $x:y:z$. Das negative n-wertige Mizellion bildet zusammen mit den n zugehörigen Kaliumionen die Mizelle.

Ganz allgemein ist die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung

$$\varkappa = 10^{-3} F \{[K_1]\nu_1 U_1 + [K_2]\nu_2 U_2 + \cdots + [A_1]\xi_1 V_1 + [A_2]\xi_2 V_2 + \cdots\} \text{ [2]}. \quad (1)$$

Darin ist $F = 96500$: $[K_1]$, $[K_2]$, ... $[A_1]$, $[A_2]$ sind die Ionenkonzentrationen in Molen pro Liter; ν_1, ν_2, ... ξ_1, ξ_2, ... die Wertigkeiten der Ionen; U_1, U_2 ... V_1, V_2 ... ihre Wanderungsgeschwindigkeiten in cm pro Sekunde bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm, wobei die Ionen von beliebiger Wertigkeit sind. Wir nehmen an, dass vollständige Dissoziation der Mizelle stattgefunden hat, wozu man bei der grossen Verdünnung in erster Annäherung besonders bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit mancher der anderen verwandten Grössen wohl berechtigt ist. Die Produkte aus molarer Konzentration und Wertigkeit

$$[K_1]\nu_1,\ [K_2]\nu_2 \ldots [A_1]\xi_1,\ [A_2]\xi_2 \ldots,$$

[1]) K. Baumann, Diss., Göttingen 1921, S. 39.

[2]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 124.

die Äquivalentkonzentrationen, seien mit

$$n_{k_1},\ n_{k_2} \ldots n_{a_1},\ n_{a_2} \ldots$$

bezeichnet, ferner sei

$$F \cdot U_1 = u_1,\ F \cdot U_2 = u_2, \ldots F \cdot V_1 = v_1,\ F \cdot V_2 = v_2, \ldots,$$

wo $u_1, u_2 \ldots$ und $v_1, v_2 \ldots$ die relativen Ionenbeweglichkeiten im Leitfähigkeitsmass, oder besser die Äquivalentionenleitfähigkeiten[1]) bedeuten. Formel (1) geht dann über in

$$\varkappa = 10^{-3}\{n_{k_1} \cdot u_1 + n_{k_2} \cdot u_2 + \cdots + n_{a_1} \cdot v_1 + n_{a_2} \cdot v_2 + \cdots\} \quad (2)$$

$$\varkappa = 10^{-3}\{n_{k_1} \cdot u_1 + n_{a_1} \cdot v_1\} + 10^{-3}\{n_{k_2} \cdot u_2 + \cdots + n_{a_2} \cdot v_2 + \cdots\}. \quad (3)$$

Nehmen wir nun an, dass die Mizellen nur aus einer Sorte bestehen, und dass nur eine Art Mizellionen vorhanden sei, oder anders ausgedrückt, zielen wir darauf ab, Mittelwerte für die Eigenschaften der Mizellionen zu erhalten, so können wir den Mizellen, in unserem Falle also den Zinnsäuremizellionen und den Kaliumionen den ersten Summanden der vorhandenen Gleichung (3) zuweisen, den zweiten Summanden den übrigen noch im Sol vorhandenen Ionen. Die spezifische Leitfähigkeit des Sols setzt sich zusammen aus der durch die Mizellionen und die zugehörigen Kaliumionen, also durch die Mizellen verursachten spezifischen Leitfähigkeit aus

$$\varkappa_m = 10^{-3}\{n_{k_1} \cdot u_1 + n_{a_1} \cdot v_1\} \quad (4)$$

und aus der spezifischen Leitfähigkeit der Ionen der intermizellaren Flüssigkeit

$$\varkappa_i = 10^{-3}\{n_{k_2} \cdot u_2 + \cdots + n_{a_2} \cdot v_2 + \cdots\},$$

$\varkappa_i$ ist nichts anderes als die gemessene spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrats[2]). Somit ergibt sich:

$$\varkappa_s = \varkappa_m + \varkappa_i$$

$$\varkappa_m = \varkappa_s - \varkappa_i. \quad (5)$$

Die spezifische Leitfähigkeit des Sols ist also gleich der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten von Ultrafiltrat und mizellarem Bestandteil, $\varkappa_m$ ist also experimentell bestimmbar. In Gleichung (4) sind wegen Elektroneutralität die Äquivalentkonzentrationen n_{k_1} und n_{a_1} einander gleich, setzt man $n_{k_1} = n_{a_1} = n$, so wird Gleichung (4) zu

$$1000\,\varkappa_m = n\,(u + v), \quad (6)$$

[1]) Aus den im Coehn-Nernstschen Apparat ermittelten absosuten Wanderungsgeschwindigkeiten erhält man also durch Multiplikation mit 96500 nicht die molaren, sondern die äquivalenten Ionenleitfähigkeiten.

[2]) Vgl. J. Ducleaux, Compt. rend. **140**, 1468, 1544 (1905). Bei den relativ verdünnten Lösungen, um die es sich hier handelt, ist auf eine streng genommen noch nötige Volumkorrektion vorläufig verzichtet.

wo u und v die Äquivalentleitfähigkeiten des Kaliumions und des Mizellions bedeuten[1]). Bei 25·0° ist $u = 74·6$, die Werte für v können der Tabelle 2 entnommen werden[2]). In Anlehnung an die sonst bei Elektrolyten übliche Bezeichnungsweise sei gesetzt

$$u + v = \Lambda$$

$$1000\, \varkappa_m = n \cdot \Lambda$$

$$n = \frac{1000\, \varkappa_m}{\Lambda}. \tag{7}$$

Bezeichnet man mit SnO_2 das Molekulargewicht der Zinnsäure und mit g die Gramm SnO_2 im Liter, mit $\frac{g}{SnO_2}$ also die molare Konzentration der Zinnsäure, so entfallen auf n äquivalente Zinnsäuremizellionen $\frac{g}{SnO_2}$ Mole SnO_2, auf 1 Äquivalent des Mizellions oder der Mizelle

$$A = \frac{g}{n \cdot SnO_2} \text{ Mole } SnO_2. \tag{8}$$

Diese Grösse A sei der Kürze halber als Äquivalentaggregation bezeichnet. Dann ist unter Benutzung von (7)

$$A = \frac{g}{SnO_2} \cdot \frac{\Lambda}{1000\, \varkappa_m}. \tag{9}$$

Diese Ableitung ist nur gültig, wenn alle Zinnsäure in kolloidaler Form vorhanden, das Ultrafiltrat also frei von Zinnsäure ist. Dass dieses bei den untersuchten Solen praktisch der Fall ist, geht aus dem oben über die Zusammensetzung der Ultrafiltrate Mitgeteiltem hervor; auch liess sich in den Ultrafiltraten der untersuchten Sole Alkali nicht oder nur in ganz geringen Mengen nachweisen. Dementsprechend ist man auch berechtigt anzunehmen, dass das gesamte Alkali zur Mizellbildung verwandt worden ist und zu den Mizellen gehört.

Ist die Solnummer N, ist also bei der Peptisation auf N-Mol SnO_2 ein Mol K_2O verwandt worden, so sind in dem A-Mol SnO_2 enthaltenden Mizelläquivalent

$$B = \frac{2A}{N} \tag{10}$$

Mole KOH vorhanden.

In den folgenden Tabellen 6 und 7 sind die A- und B-Werte für die teils von Varga, teils von Littmannn untersuchten Sole zu-

[1]) Sind mehrere Arten Mizellionen vorhanden, so sind u und v als Mittelwerte anzusehen.

[2]) Die in Tabelle 2 angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten sind von Varga an ungekochten Solen und bei Zimmertemperatur gemessen worden. Die Werte dürften also in Wirklichkeit etwas höher liegen.

sammengestellt. Die Tabelle 6 enthält nur Werte von Sol 50; das letzte Sol dieser Tabelle enthält weniger als halb so viel Zinnsäure als die drei ersten. Trotzdem stimmen die A-Werte, wenn man bei der Beurteilung die Unsicherheit von $\varkappa_m$ berücksichtigt, befriedigend überein. Hiernach scheint die Äquivalentaggregation der Mizellen von der Verdünnung unabhängig zu sein, was aber durch weitere Messungen erst bestätigt werden müsste. Aus Tabelle 7 ergibt sich, dass die Äquivalentaggregation abnimmt, eine elektrische Ladung also auf um so weniger SnO_2-Moleküle entfällt, je mehr Alkali zur Peptisation verwandt worden ist. Die Sole liegen auf einer Kurve, deren eines Ende zum kristalloiden neutralen Kaliumstannat „Äquivalentaggregation 1" und deren anderes Ende zur Suspension der reinen Zinnsäure gerichtet ist (siehe Fig. 5). Der A-Wert für Sol 200 oder für Sol 228 fällt heraus[1]; für diese sehr wenig anpeptisierten Sole liefern die Überführungsmessungen etwas zuverlässigere A-Werte.

Tabelle 6.

A- und B-Werte aus der Leitfähigkeit bei Sol 50.

N	g	$\varkappa_m \cdot 10^6$	u	v	Λ	A		B	
50	10·79	52·34	74·6	41·0	115·6	158·2	164·8	6·328	6·59 (Littmann)
50	10·79	46·34	74·6	41·0	115·6	178·6		7·144	
50	10·79	52·54	74·6	41·0	115·6	157·5		6·300	
50	4·75	22·6	74·6	41·0	115·6		161·3		6·45 (Varga)

Tabelle 7.

A- und B-Werte aus der Leitfähigkeit bei den anderen Solen.

N	g	$\varkappa_m \cdot 10^6$	u	v	Λ	A	B
(228	5·47	2·6?	74·6	21·8	96·4	1346	11·81)
(200	4·75	4·6	74·6	22·6	97·2	666·0	6·66)
100	5·47	5·7	74·6	28·6	103·2	657·2	13·14
100	4·75	5·7?	74·6	28·6	103·2	570·2	11·40
51·8	5·47	19·8	74·6	40·1	114·7	210·3	8·12
(40	5·47	21·9	74·6	46·9	121·5	196·8	9·84)
25	4·75	67·8	74·6	65·2	139·8	65·0	5·20

Der Tabelle 7 liegen nur Messungen von Varga zugrunde. Die ganz ungenauen Werte sind eingeklammert.

---

[1] Hier sind die Berechnungen der A-Werte ganz unsicher wegen der Kleinheit von $\varkappa_m$. Auch Sol 40 ist fehlerhaft, wie schon aus Fig. 1 hervorgeht.

Zusammensetzung der Mizellen auf Grund der Überführungsmessungen.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Grössen A und B auch aus den bei den Überführungsversuchen erhaltenen Werten (S. 248) berechnen. Bewegt sich unter dem Einfluss eines Potentialgefälles durch einen Elektrolyten eine bestimmte Elektrizitätsmenge, also eine bestimmte Anzahl Coulombs, so verteilen sich diese Coulombs auf die einzelnen Ionenarten des Elektrolyten nach Massgabe ihrer Konzentration und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit also entsprechend den durch die einzelnen Ionenarten verursachten spezifischen Leitfähigkeiten, die ja proportional diesen Grössen sind, siehe Formel (2). In unserem Falle verteilen sich die durchgegangenen Elektrizitätsmengen auf die Ionen der Mizelle und die Ionen der intermizellaren Flüssigkeit. Sind z. B. bei einer Überführung C Coulombs im ganzen durch das Sol hindurchgeschickt worden, und verhalten sich die spezifischen Leitfähigkeiten des Sols und des mizellaren Anteils wie $\varkappa_s$ zu $\varkappa_m$, so entfallen von diesen C Coulombs $\frac{C \cdot \varkappa_m}{\varkappa_s}$ Coulombs auf den mizellaren Anteil, also auf die kolloiden Zinnsäureionen und die dazu gehörigen Kaliumionen. Vollzöge sich nun die Abscheidung der kolloiden Zinnsäure an der Anode quantitativ, so wäre A leicht zu ermitteln; wären beim Durchgang obiger C Coulombs durch das Sol, bzw. $\frac{C \cdot \varkappa_m}{\varkappa_s}$ Coulombs durch die Mizelle beispielsweise β Mol Zinnsäure abgeschieden, so wäre

$$A = \frac{\beta \cdot \varkappa_s \cdot 96500}{C \cdot \varkappa_m}.$$

Die Abscheidung ist aber, wie schon erwähnt, keineswegs vollständig. Wir haben also, wie bereits oben auseinandergesetzt, die auf der Anode abgeschiedene Zinnsäure nach der Überführung in der Anodenflüssigkeit verteilt und dann die Zunahme der Zinnsäurekonzentration im Anodenraum oder die Abnahme im Kathodenraum bestimmt (siehe S. 247 und 248).

Die Berechnung von A ist dann folgende:

Gehen 96500 Coulombs durch den mizellaren Anteil des Sols, so muss 1 Äquivalent kolloider Zinnsäure an der Anode ausgeschieden werden; dieses eine Äquivalent setzt sich bekanntlich aus zwei Bruchteilen zusammen: aus dem durch Zuwandern der Zinnsäuremizellionen und aus dem durch Abwandern der frei werdenden Kaliumionen gelieferten Bruchteile; diese Bruchteile stehen im Verhältnis der Wande-

rungsgeschwindigkeiten der beiden Ionenarten. Der Bruchteil eines Äquivalentes, der durch Zuwandern der Zinnsäuremizellionen geliefert wird, $\frac{v}{\Lambda}$, ist die Anreicherung der Zinnsäure im Anodenraum (oder Verarmung im Kathodenraum) ausgedrückt in Äquivalenten des kolloiden Zinnsäureions, wenn 96500 Coulombs durch den mizellaren Anteil des Sols transportiert worden sind, also gleich $\frac{S \cdot \varkappa_s}{\varkappa_m \cdot A}$. Folglich

$$\frac{S \cdot \varkappa_s}{\varkappa_m \cdot A} = \frac{v}{\Lambda}$$

$$A = \frac{S \cdot \varkappa_s \cdot \Lambda}{\varkappa_m \cdot v} \text{ [1]}. \qquad (11)$$

Aus den bei den einzelnen Versuchen erhaltenen S-Werten (siehe S. 248) ergeben sich nach (11) folgende Äquivalentaggregationen.

Tabelle 8.
A-Werte aus den Überführungsmessungen.

N	S	$\frac{\varkappa_m}{\varkappa_s}$	Λ	v	A	
25	23·4	0·788 [2]	139·8	65·2	63·8	Varga
50	46·2	0·715 [2]	115·6	41·0	182·2	„
50	50·7	0·748 [3]	115·6	41·0	191·1	Littmann
100	87·8	0·533 [2]	103·2	28·6	592·0	Varga
200	170·5	0·393 [2]	97·2	22·6	1865	„

Bei dem Versuch von Littmann ist K der Mittelwert aus zwei Bestimmungen (siehe S. 248); der erste Versuch war, wie erwähnt, mehr ein roher, orientierender Versuch, bei dem namentlich die durchgegangene Elektrizitätsmenge nicht genau bestimmt war. Mit dem Mittelwert aus Versuch II ($S = 43·90$) ergibt sich $A = 165·1$ in bester Übereinstimmung mit dem mittleren A-Wert aus den Leitfähigkeitsmessungen Littmanns 164·8 und dem A-Wert aus den Leitfähigkeitsmessungen von Varga 161·3 (siehe S. 253).

[1] Durch Gleichsetzung der A-Werte aus Gleichung (9) und (11) ergibt sich

$$1000\,\varkappa_s = \frac{g \cdot v}{SnO_2 \cdot S}.$$

Zur Prüfung der oben entwickelten Vorstellungen hätte also auch nach dieser Gleichung die Überführung aus der Leitfähigkeit berechnet werden können.

[2] Aus der zweiten Reihe der Tabelle VII von Varga (loc. cit.) entnommen.

[3] Mittelwert aus Littmanns Messungen, S. 244.

Die Tabelle 9 und Fig. 5 enthält eine Zusammenstellung der Werte der Äquivalentaggregation für die verschiedenen Sole.

Tabelle 9[1]).

Zusammenstellung der A- und B-Werte aus den Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen.

N	A aus Leitfähigkeit	A aus Überführung	A Mittel	B[2]) (in Mol KOH)	Eingeschlossene Mol K_2O	Eingeschlossenes Alkali in %
25	65·0	63·8 (Varga)	64·4	5·15	2·08	80·6
50	161·3	182·2 „	168·4	6·74	2·87	85·15
50	164·8	165·1 (Littmann)				
100	613·7 [3])	592·0 (Varga)	602·8	12·05	5·53	91·70
200	— [4])	(1865) „	(1865)	(18·65)	(8·83)	(94·62)

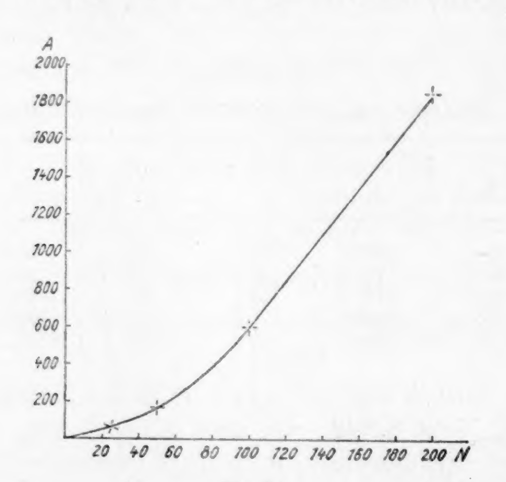


Fig. 5.

Aquivalentaggregation A abhängig von der Solnummer $N = \frac{\text{Mol } SnO_2}{\text{Mol } K_2O}$.

Unter B ist nach Formel (10) die auf ein Mizelläquivalent entfallenden Mole KOH berechnet. Ein positiv geladenes Kaliumion kom-

[1]) Durch Neuberechnung haben sich die in der kurzen Mitteilung [Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 300 (1922)] angegebenen Zahlen etwas geändert; bei den Werten für eingeschlossenes Alkali in % war ein Rechenfehler unterlaufen.

[2]) Aus dem Mittel berechnet nach Gleichung (10).

[3]) Mittelwert aus den beiden Bestimmungen S. 253.

[4]) Wegen der grossen Unsicherheit, herrührend von der Kleinheit von x_m, weggelassen.

pensiert die negative elektrische Ladung eines Äquivalentes des Zinnsäuremizellions, den Rest bezeichnen wir, wie eingangs erwähnt, kurz als eingeschlossenes Alkali.

Den Mizellen wäre demnach die folgende Struktur zuzuschreiben:

$$\text{Sol } 25 \quad \left(\boxed{64{\cdot}6\, SnO_2;\; 2{\cdot}08\, K_2O;\; x_1 H_2O} \;\; SnO_3H^-\right)_{n_1} + n_1 K^+$$

$$\text{Sol } 50 \quad \left(\boxed{168{\cdot}4\, SnO_2;\; 2{\cdot}87\, K_2O;\; x_2 H_2O} \;\; SnO_3H^-\right)_{n_2} + n_2 K^+$$

$$\text{Sol } 100 \quad \left(\boxed{602{\cdot}8\, SnO_2;\; 5{\cdot}53\, K_2O;\; x_3 H_2O} \;\; SnO_3H^-\right)_{n_3} + n_3 K^+$$

$$\text{Sol } 200 \quad \left(\boxed{1865\, SnO_2;\; 8{\cdot}83\, K_2O;\; x_4 H_2O} \;\; SnO_3H^-\right)_{n_4} + n_4 K^+$$

Aus dem eingangs über den Mizellbegriff Gesagten geht schon hervor, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen Komplexionen und Mizellionen besteht. Die Zusammensetzung der ersten kann sich nur sprungweise in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen ändern, die der letzten ist kontinuierlich variabel.

Es sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass bei Sol 100 und besonders bei Sol 200 die angegebene Zusammensetzung wegen der kleinen $\varkappa$-Werte, die in die Rechnung eingehen, nur ungefähr richtig sein kann.

Wenn Alkali von den Mizellen eingeschlossen wird, so muss sich das auch aus den Überführungsversuchen unmittelbar ergeben. Aus den Messungen Littmanns S. 247 sieht man, dass in der Tat nach Durchgang des Stromes im Endeffekt überhaupt keine Anreicherung des Alkalis an der Kathode stattgefunden hat, im Gegenteil ist eine beträchtliche Verarmung an der Kathode eingetreten und eine Anreicherung an der Anode. In Wirklichkeit sind die nicht eingeschlossenen Kaliumionen normalerweise zur Kathode gewandert, das von den Mizellen eingeschlossene Alkali aber ist von diesen mit zur Anode geschleppt worden. Dabei wird der erste Vorgang von dem zweiten überkompensiert, so dass nach dem Stromdurchgang nur eine Anreicherung von Alkali an der Anode gefunden wird. Aus den Zahlen der Tabelle 5 lässt sich die Menge des eingeschlossenen Alkalis angenähert ermitteln. Die Anreicherung des Alkalis im Anodenraum nach der Überführung muss sich ergeben als Differenz aus dem von der Zinnsäure zur Anode mitgeschleppten Alkali (x) und dem normalerweise als Kaliumion zur Kathode gewanderten Alkali (y). Die An-

reicherung des Alkalis im Anodenraum, wenn 96500 Coulombs durch das Sol gegangen sind, ist in Tabelle 5 unter K angegeben; wenn 96500 Coulombs durch den mizellaren Anteil durchgegangen sind, beträgt analog dem oben für S Abgeleiteten die Anreicherung $K\frac{\varkappa_s}{\varkappa_m}$[1].

$$\frac{\varkappa_s}{\varkappa_m}\cdot K = x - y. \qquad (12)$$

Die y Grammatome Kalium, welche gleichzeitig als Kaliumionen in normaler Weise zur Kathode gewandert sind, ergeben sich wieder wie oben mit Hilfe des Verhältnisses $\frac{u}{v}$ der Wanderungsgeschwindigkeiten der Kaliumionen und der Zinnsäuremizellionen zu $y = \frac{u}{\Lambda}$.

$$K\frac{\varkappa_s}{\varkappa_m} = x - \frac{u}{\Lambda}; \quad x = K\frac{\varkappa_s}{\varkappa_m} + \frac{u}{\Lambda}.$$

x Äquivalente Alkali sind von dem zur Anode gewanderten Bruchteil $\frac{u}{\Lambda}$ eines Äquivalents kolloider Zinnsäure mitgeschleppt worden. Von einem ganzen Äquivalent wird also

$$B = x\cdot\frac{\Lambda}{v} = \left(K\frac{\varkappa_s}{\varkappa_m} + \frac{u}{\Lambda}\right)\frac{\Lambda}{v}$$

mitgeschleppt. Daraus

$$B = \frac{K\varkappa_s\Lambda}{\varkappa_m\cdot v} + \frac{u}{v}. \qquad (13)$$

Aus Littmanns Messungen S. 248 und 249 ergibt sich für Sol 50, unter Berücksichtigung, dass für Formel (13) die K-Werte der Tabelle 5 zu verdoppeln sind:

K	B
0·6304	4·2
0·6356	4·2
0·8336	5·0

$$\left(\frac{\varkappa_m}{\varkappa_s} = 0{\cdot}748;\ u = 74{\cdot}6;\ v = 41{\cdot}0\right)$$

Mit Rücksicht darauf, dass bei der Kleinheit der Effekte auf diese Weise die B-Werte nur sehr ungenau berechnet werden können, ist die Übereinstimmung mit dem oben Tabelle 9 auf indirektem Wege ermittelten Wert $2\cdot 2{\cdot}87 = 5{\cdot}74$ befriedigend.

[1] Will man, wie unten geschehen, in Molen KOH rechnen, so sind die K-Werte mit 2 zu multiplizieren.

Zusammenfassung.

1. An Solen alkalipeptisierter Zinnsäure und deren Ultrafiltraten wurden Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen ausgeführt; die Messungen sind gut reproduzierbar, denn sie stimmen untereinander und mit den früher von Varga ermittelten überein.

2. Aus den Messungen lässt sich nach Ducleaux der auf den mizellaren Anteil des Sols entfallende Betrag der Leitfähigkeit und Überführung berechnen.

3. Ausgehend von den Vorstellungen Zsigmondys über die qualitative Zusammensetzung der Mizellen wurde der Versuch gemacht, das Kohlrauschsche Gesetz über die unabhängige Wanderung der Ionen auch auf anorganische Kolloidionen anzuwenden, indem das Mizellion wie ein gewöhnliches polyvalentes Ion behandelt wurde.

4. Aus den Werten der Leitfähigkeitsmessungen konnte die mittlere **quantitative** Zusammensetzung der Mizelläquivalente angenähert festgestellt werden, d. h. es liess sich berechnen, wie viel Mole SnO_2 in einem Äquivalent kolloider Zinnsäure enthalten sind (Äquivalentaggregation).

5. Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergab sich ferner in Übereinstimmung mit Vargas Berechnungen aus Überführungsversuchen, dass ein berechenbarer beträchtlicher Teil des zur Peptisation verwandten Alkalis von den Mizellen eingeschlossen wird.

6. Auch aus den Überführungsmessungen lässt sich die Äquivalentaggregation und die Menge des eingeschlossenen Alkalis indirekt berechnen. Die aus den Überführungsmessungen berechneten Werte stimmen mit denen aus den Leitfähigkeitsmessungen überein und auch bis auf kleine Abweichungen mit den von Varga aus Überführungsversuchen abgeleiteten Werten.

7. Dass Alkali in beträchtlicher Menge eingeschlossen wird, geht auch daraus hervor, dass an der Kathode statt einer Anreicherung eine Verarmung an Alkali eintritt. Auch aus dieser Verarmung lässt sich die eingeschlossene Alkalimenge in relativ guter Übereinstimmung mit den vorigen Werten berechnen.

8. Mit steigendem Alkaligehalt nimmt die Äquivalentaggregation ab, ebenfalls die prozentuale Menge des eingeschlossenen Alkalis.

9. Wegen der kleinen Leitfähigkeitswerte bei den Solen mit geringem Alkaligehalt kann die oben angegebene Zusammensetzung bei diesen Solen nur der Grössenordnung nach richtig sein.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Über das ε- und ζ-Potential an der Grenzfläche Bariumsulfat—Wasser.

Von

A. Gyemant.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 22.)

Bisher hat man die Unabhängigkeit des elektrokinetischen Potentialsprunges (ζ) vom thermodynamischen Potentialsprung (der sogenannten Phasengrenzkraft ε) dadurch zu zeigen versucht, dass man beide an der gleichen Grenzfläche mass und nachwies, dass sie von den anwesenden Ionen in ganz verschiedener Weise beeinflusst wurden. So war z. B. bei den Versuchen von Freundlich und Rona[1]), die Phasengrenzkraft an einer Glas | Wasser-Grenzfläche nur von den $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen abhängig, während der elektrokinetische Potentialsprung am Glas viel mehr durch stark adsorbierbare und hochwertige Kationen (Kristallviolett, Aluminium) beeinflusst wurde. Ähnliches gilt von den Versuchen von Freundlich und Gyemant[2]) an den Grenzflächen wässeriger Lösungen gegen organische Flüssigkeiten. Im nachfolgenden soll auf einem anderen Wege geprüft werden, wieweit das ζ-Potential vom ε unabhängig ist, und insbesondere, dass sich beim ζ-Potential Einflüsse bemerkbar machen, die man wohl unbedingt als Adsorptionseinflüsse deuten muss, während sie beim ε nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Die Überlegung ist etwa die folgende.

Wie bei Metallen, so kann man auch bei schwer löslichen Salzen das ε als Funktion der Ionen des schwer löslichen Salzes darstellen; also z. B. bei Bariumsulfat als Funktion der Barium- oder Sulfationen.

1) Berliner Berichte **20**, 397 (1920).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 182 (1922).

Man kann ferner, nach dem Vorgange von D. Chapman[1]) und K. Herzfeld[2]), das ε-Potential als ein räumliches Potential an der Grenzfläche ansehen und seinen Abfall mit dem Abstand von der Grenzfläche berechnen, falls die Konzentration bekannt ist, bei der ε gleich Null wird. Andererseits hat man die Möglichkeit, z. B. beim Bariumsulfat das ζ-Potential in seiner Abhängigkeit von der Bariumionenkonzentration zu messen. Es stellt sich dabei heraus, dass ζ bei einer bestimmten Bariumionenkonzentration durch den Nullwert geht. Wäre ζ nur der letzte Ausläufer von ε, wie letzteres ohne Berücksichtigung der Adsorption nach Chapman berechnet wird, so sollte auch ε Null werden, wenn ζ Null wird. Es liesse sich unter dieser Annahme nach den Formeln der genannten Autoren die räumliche Abhängigkeit des ε für verschiedene Elektrolytkonzentrationen berechnen, und man sollte daraus — den engen Zusammenhang zwischen ε und ζ vorausgesetzt — auch auf den Verlauf des ζ in der Abhängigkeit von der Konzentration schliessen können. Dies gelingt aber nicht. Daraus wird man folgern, dass beim ζ eben noch andere Einflüsse eine Rolle spielen, namentlich solche der Adsorption. Es seien nun die einzelnen Schritte der eben entworfenen Überlegung eingehender besprochen.

Was zunächst das ε-Potential an schwer löslichen Salzen betrifft, so wurde ihre Existenz von Haber[3]) theoretisch und experimentell bewiesen. Er konnte zeigen, dass man Silberchlorid, Kalomel, Kalkhydrat als Elektroden auffassen kann, die bezüglich $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ umkehrbar sind, und bei denen naturgemäss das Kationenpotential dem Anionenpotential gleich sein muss[4]). Die Abhängigkeit dieses Potentials von der Konzentration gehorcht der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{F} \ln c. \tag{1}$$

[1]) Phil. Mag. **25**, 475 (1913).

[2]) Physik. Zeitschr. **21**, 28 (1920).

[3]) Ann. d. Physik (4) **26**, 927 (1908).

[4]) Aus dieser Gleichung kann man eine Beziehung zwischen diesen Potentialen und dem Löslichkeitsprodukt ableiten. Es ist

$$\varepsilon_{\mathrm{Kat.}} = \varepsilon_{\mathrm{Kat.}\,0} + \frac{RT}{F} \ln c_{\mathrm{Kat.}}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{An.}} = \varepsilon_{\mathrm{An.}\,0} - \frac{RT}{F} \ln c_{\mathrm{An.}} = \varepsilon_{\mathrm{An.}\,0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{l}{c_{\mathrm{Kat.}}},$$

wo l das Löslichkeitsprodukt ist. Aus der Gleichsetzung von $\varepsilon_{\mathrm{Kat.}}$ und $\varepsilon_{\mathrm{An.}}$ folg

$$l = e^{\frac{F(\varepsilon_{\mathrm{An.}\,0} - \varepsilon_{\mathrm{Kat.}\,0})}{RT}}$$

Es wäre im Zusammenhang mit den späteren Versuchen wertvoll gewesen, das ε-Potential des Bariumsulfats in seiner Abhängigkeit von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration unmittelbar zu messen, ähnlich wie es Haber für die oben erwähnten Salze getan hat. Leider war dies nicht möglich, weil es nicht gelang, das $BaSO_4$ in geeignete Platten zu pressen und auch seine Leitfähigkeit viel zu gering ist.

Bezüglich des räumlichen Verlaufs des Potentials an der Grenzfläche muss im einzelnen auf die zitierten Arbeiten von Chapman und Herzfeld verwiesen werden. Hier sei nur kurz der Gedankengang ihrer Rechnungen, soweit er für unsere Zwecke in Frage kommt, wiederholt. Die Grundlage der Berechnung ist die Poissonsche Differentialgleichung

$$\Delta \varphi = - \frac{4 \pi \varrho}{D}, \tag{2}$$

wo φ das Potential in einem beliebigen Punkt bedeutet (im Gegensatz zu ε, welche die gesamte thermodynamische Potentialdifferenz an der Grenzfläche darstellt), ϱ die Dichte der elektrischen Ladung und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. ϱ wird durch die Konzentration der Ionen ausgedrückt:

$$\varrho = \sum F c \tag{3}$$

(hier ist F die Faradaysche Zahl), für c gilt ferner nach dem Boltzmannschen Theorem die Beziehung

$$c = k e^{-\frac{\varphi F}{R T}}, \tag{4}$$

eine Gleichung, die die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration in jedem Punkte des Gefälles wiedergibt (k ist eine Integrationskonstante). Indem man den Wert von ϱ, der sich aus (3) und (4) ergibt, in (2) einsetzt, erhält man eine Differentialgleichung zweiten Grades, die die räumliche Abhängigkeit des φ darstellt. Die weitere Rechnung vereinfacht sich insofern, als man nur mit einer einzigen

---

eine Beziehung, die auch nachgeprüft werden kann. Nimmt man z. B. das Löslichkeitsprodukt der vier Elektrolyte $AgCl$, $AgBr$, $TlCl$, $TlBr$, so erhält man vier Gleichungen für die Differenz je zweier Nullpotentiale. Für $\varepsilon_{Cl\,0} - \varepsilon_{Ag\,0}$ ergibt der Wert von l (für 25° C. $1{\cdot}81 \cdot 10^{-10}$) den Betrag $-0{\cdot}58$, während sich für dieselbe Differenz aus den übrigen Gleichungen $-0{\cdot}62$ berechnet. Dagegen stimmt die Rechnung in dieser Form gar nicht für die Kombination $CaSO_4$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $BaCO_3$, was wohl damit zusammenhängt, dass die Lösungstension des Ca aus dem schwefelsauren und kohlensauren Salz gar nicht identisch zu sein braucht, wie dies für die Ionen des vorigen Beispiels annähernd zutrifft.

Richtung, nämlich der Normalen auf die Grenzfläche zu rechnen braucht[1]. Führt man diese Rechnung für ein Salz mit zwei zweiwertigen Ionen durch — dieser Fall wurde gewählt, weil die Versuche mit $BaSO_4$ angestellt worden sind — so ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{RT}{F}\ln\frac{\mathfrak{Tg}\,\frac{\varphi F}{2RT}}{\mathfrak{Tg}\,\frac{\varepsilon F}{2RT}} = -\sqrt{\frac{32\pi c_{ges.} RT}{D}}\,x. \qquad (5)$$

Hier ist x der Abstand von der festen Phase, $c_{ges.}$ die Gesamtmolkonzentration der Lösung und ε wie immer die gesamte Potentialdifferenz zwischen der Grenze und dem Inneren der Phase. Da ε für unser Beispiel Bariumsulfat [wegen Unkenntnis des ε_0 für $Ba^{\cdot\cdot}$ in (1)] zunächst nicht zu berechnen ist, so können wir vorerst die $\varphi(x)$-Kurve nicht auswerten[2].

Wir kommen nun zur Messung des ζ-Potentials in seiner Abhängigkeit von der Bariumionenkonzentration. Dasselbe wurde auf Grund elektrosmotischer Versuche festgestellt; dazu diente ein Apparat, wie wir ihn im wesentlichen schon früher benutzten[3]. Gepulverter Schwerspat füllte den unteren Teil eines U-Rohres, dessen einer Schenkel fest verschlossen war, während der andere mit einer losen Platte bedeckt wurde. Auf der Seite des verschlossenen Schenkels zweigte ein kalibriertes Kapillarrohr aus dem U-Rohr ab, an dem die Wasserbewegung gemessen werden konnte. In die Flüssigkeit der beiden Schenkel oberhalb des Pulvers mündeten zwei Agarableitungen, die mit Kalomelelektroden verbunden waren und zur 120-Volt-Leitung führten. Ein Milliamperemeter war noch eingeschaltet. Diese Anordnung bewährt

---

[1] Am Rand der Grenzfläche ist allerdings die Sache komplizierter. Infolge der Querspannung der Doppelschicht wird sie sich über die gesamte freie Oberfläche ausbreiten; da aber der Betrag der Spannung der Feldenergiedichte $\frac{D}{8\pi}\mathfrak{E}^2$ gleich, jedoch an der Grenzfläche wegen der viel geringeren Dicke der Doppelschicht grösser ist, als zwischen den freien Oberflächen, so resultiert die bekannte negative Oberflächenspannung. Für unsere Zwecke genügt jedoch die eindimensionale Behandlung.

[2] Wir sind uns wohl bewusst, dass wir bei der Anwendung der Chapmanschen Theorie auf diesen Fall die Voraussetzung machen, dass der Potentialabfall nur in der wässerigen Phase verläuft. Dazu sind wir berechtigt, wenn wir bedenken, dass man eine Änderung der Ionenkonzentration innerhalb eines Kristalles sich nicht wohl vorstellen kann. Die zweite Belegung der Doppelschicht ist daher wahrscheinlich in erster Näherung eine flächenhafte.

[3] Kolloidzeitschr. **28**, 103 (1921).

sich nur bei spezifisch schweren Stoffen, wie z. B. Bariumsulfat; bei leichteren wird durch Kataphorese das Pulver selbst zu stark verschoben. Dass die beobachteten Werte zuverlässig waren, ging daraus hervor, dass man die gleichen Werte erhielt, unabhängig von der Richtung des elektrischen Stromes.

Zur Berechnung des Potentials diente die Formel

$$\zeta = \frac{4\pi\eta M}{DJ\sigma} \tag{6}$$

(hier sind η die Zähigkeit — für Zimmertemperatur —, M das Volumen der in der Zeiteinheit übergeführten Wassermenge; D die Dielektrizitätskonstante, J die Stromstärke und σ der spezifische Widerstand der Flüssigkeit). Diese Formel lässt sich nach Smoluchowski anwenden, auch wenn der Querschnitt des Diaphragma, wie in diesem Falle, unbekannt ist. Die übergeführte Wassermenge wurde am Kapillarrohr abgelesen, das Milliamperemeter erlaubte die Bestimmung der Intensität, der spezifische Widerstand der Lösungen wurde nach dem Kohlrauschschen Verfahren gemessen. In der Tabelle 1 ist M in ccm/Min., σ in Ohm, J in Milliampere und ζ in Millivolt ausgedrückt. Das Vorzeichen bezieht sich auf die feste Phase. Die Konzentration der Bariumionen (wie auch der Sulfationen) ist in ähnlicher Weise ausgedrückt, wie es bei der Wasserstoffzahl üblich ist. Es ist also p_{Ba} gleich dem negativen Logarithmus der Konzentration. Da das Löslichkeitsprodukt des $BaSO_4$ gleich 10^{-10} ist, muss immer $p_{Ba} + p_{SO_4} = 10$ sein. Die Konzentration der Bariumionen in der Lösung wurde durch Zusatz von $BaCl_2$ bzw. Na_2SO_4 geändert. Die Temperatur war die des Zimmers.

Tabelle 1.

p_{Ba}	M (ccm/Min.)	σ (Ω)	J (Milliampere)	ζ (Millivolt)
0·3	12·0	12·9	60	+ 36·4
1	62	63·0	46	+ 50·3
2	145	437·6	14	+ 55·6
3	92	3196	4	+ 22·0
3·5	33	9416	1·7	+ 4·8
4	31	23440	1·7	+ 1·8
5	22·0	24000	1·7	+ 1·3
6	13·0	16782	1·7	+ 1·0
7	0	—	—	0
8	20·5	486	12	— 8·6
9	12·7	78·5	43·2	— 8·8
9·7	4·5	18·0	63	— 9·3

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit des ζ von p_{Ba} graphisch dargestellt. Bei $p_{Ba} = 7$ (m/1000 Na_2SO_4) war die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit Null. Hier haben wir also den Umkehrpunkt des ζ-Potentials. Bis $p_{Ba} = 4$ verläuft die Kurve beinahe parallel zur Abszissenachse, um dann ziemlich steil abzufallen. Das Minimum liegt bei $p_{Ba} = 2$, von wo an der bekannte Aufstieg erfolgt.

Machen wir nun die Annahme, dass ζ nichts anderes ist, als der letzte Ausläufer des ohne Berücksichtigung der Adsorption berechneten ε-Potentials, so müsste bei der gleichen Konzentration, bei der ζ Null wird, auch ε Null werden. Aus Gleichung (1) ergibt sich für ε gleich

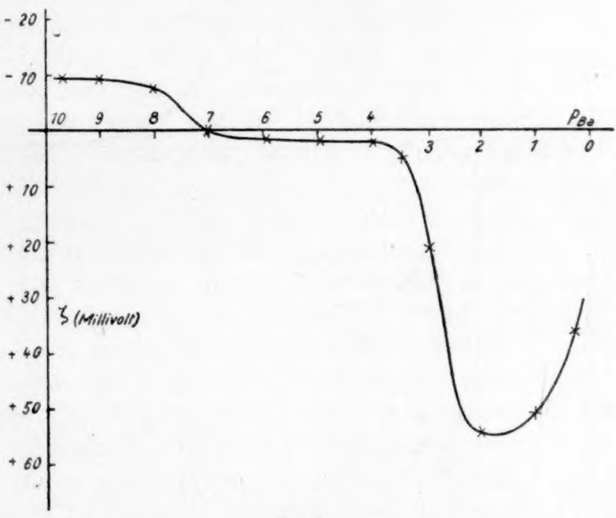


Fig. 1.

Null der Wert für ε_0, und dann lassen sich nach derselben Gleichung die verschiedenen Werte von ε bei verschiedener Konzentration berechnen. Setzt man diese dann in Gleichung (5) ein, so erhält man den räumlichen Verlauf des φ. Die Durchführung der Rechnung ergab Kurven, wie sie in den Fig. 2: *a*)—*e*) dargestellt sind. Die Abstände, bis zu denen das Potential in die Flüssigkeit hineinreicht, sind bei verschiedenen Konzentrationen so verschieden, dass auch die Massstäbe ganz verschieden haben gewählt werden müssen. Bei kleinen Konzentrationen reicht das Potential ziemlich tief in die Flüssigkeit hinein, man kann demgemäss eine verhältnismässig grosse Längeneinheit wählen, während bei grösseren Konzentrationen der Abfall so

steil ist, dass man entsprechend kleinere Längeneinheiten nehmen muss. In den Figuren sind durch Kreise die Werte der Potentiale eingezeichnet, die den ζ-Werten entsprechen. Aus den Figuren ist

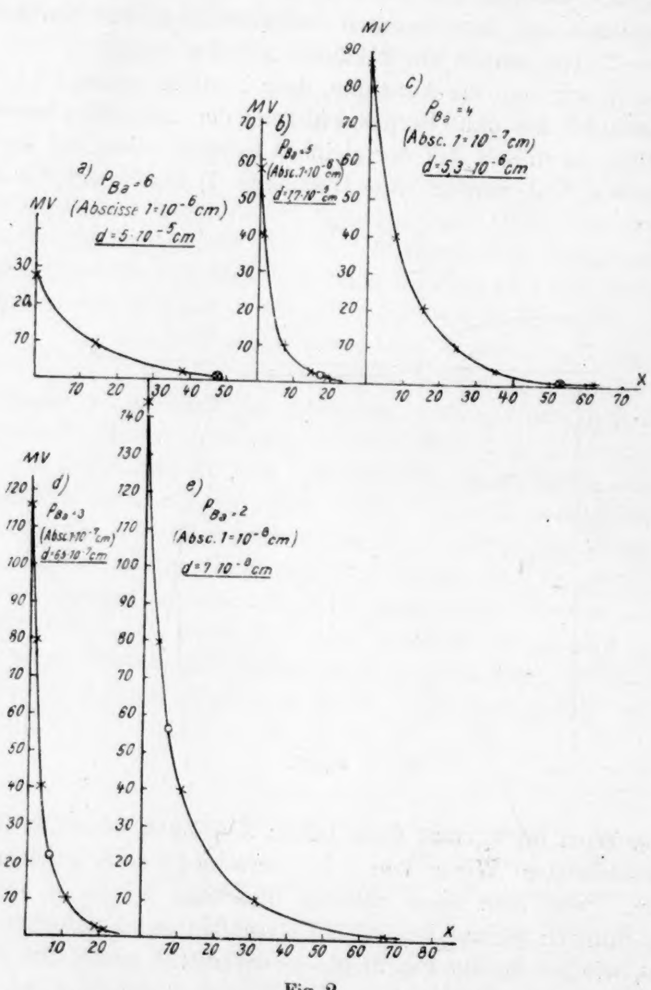


Fig. 2.

ersichtlich, dass man nach dem regelmässigen Gang der Kurven keinen Grund angeben kann, weshalb ζ von $p_{Ba} = 4$ bis 3 plötzlich in die Höhe schnellt, während es von $p_{Ba} = 6$ bis 4 auf der gleichen Höhe geblieben ist. Man kann das Anwachsen von ζ nicht mit dem An-

wachsen des Gesamtpotentials erklären, denn dieses letztere wächst von $p_{Ba} = 4$ bis 3 im Verhältnis 4 : 3, von $p_{Ba} = 3$ bis 2 im Verhältnis 5 : 4, während es von $p_{Ba} = 6$ bis 5 um das Doppelte ansteigt. Ebenso ist nicht einzusehen, dass, wenn ein Zerreissen der Doppelschicht in der Entfernung von der Wand von $6{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ cm ($p_{Ba} = 3$) bzw. $7 \cdot 10^{-8}$ ($p_{Ba} = 2$) möglich ist, warum dies nicht auch bei kleinen Konzentrationen angeht, während es doch in der Tat bei $p_{Ba} = 6$ erst in einer Entfernung vom $5 \cdot 10^{-5}$ cm vor sich geht.

Es lässt sich also wohl sagen, dass man aus dem Verlauf der ε-Kurven, wie man sie ohne Berücksichtigung der Adsorption auswerten kann, nichts auf den Verlauf des ζ-Potentials schliessen kann. Wir folgern daraus, im Einklang mit den Befunden von Freundlich und Rona, dass es eben nicht möglich ist, die Adsorption zu vernachlässigen, und dass sie besonders massgebend ist für den Verlauf der Abhängigkeit des ζ von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration. Es ist dann natürlich auch nicht statthaft, wie wir es zunächst getan haben, ζ allein als Funktion der p_{Ba} aufzutragen, wenn die anderen Variablen nicht konstant gehalten werden. Dies ist aber unmöglich, man kann die $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration nur bei gleichzeitiger Änderung der Anionenkonzentration variieren, und in unserem Fall ändert sich dabei auch noch die Natur des Anions (Cl' und SO_4'') und zwar in dem Sinne, dass links von dem Abszissenpunkt 5 die Sulfationenkonzentration zunimmt, rechts davon mit der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration die $[Cl']$. Die besonderen Eigentümlichkeiten dieser Kurve, soweit sie sich von den früher beobachteten unterscheidet, können auf einer starken Beeinflussung des in reiner Lösung positiven $BaSO_4$ durch die Adsorption der Anionen herrühren[1]). Natürlich rührt die Verschiedenheit unserer Kurve von früher dargestellten sogenannten ζ—c-Kurven daher, dass bei uns als Abszisse $\log c$ aufgetragen ist, wodurch ein viel grösserer Konzentrationsbereich umfasst wird.

[1]) Diese Anschauungsweise ist uns wahrscheinlicher, als eine früher erörterte Möglichkeit [Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 74 (1922)], wonach man nämlich in diesem Zusammenhange auch mit der Solvatation der Ionen rechnen muss, namentlich dann, wenn dieselbe gering und für Kationen und Anionen verschieden ist. Man könnte ja auch hier daran denken, da im Falle des $BaSO_4$, im Gebiet kleiner Ionenkonzentrationen der Wanderungseffekt klein ist und eine gewisse Analogie mit dem in der zitierten Arbeit erörtertem Falle nicht zu leugnen ist. Es scheint uns jedoch, dass dieses Moment hier, wenn auch nicht ganz zu vernachlässigen, aber nicht in dem Masse ausschlaggebend ist, wie wir es dort annehmen mussten.

Zusammenfassung.

Es wird die Abhängigkeit des ζ-Potentials von $BaSO_4$ von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration mit Hilfe elektrosmotischer Messungen bestimmt. Die Versuche führen zu dem Ergebnis, dass man, um das ζ-Potential zu erklären, mit einer Adsorption der $Ba^{\cdot\cdot}$- bzw. aller vorhandenen Ionen rechnen muss. Es lässt sich nämlich die beobachtete Abhängigkeit des ζ von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration nicht aus der Abhängigkeit des ε-Potentials von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration ableiten, wenn man den Verlauf von ε nach dem Vorgange von Chapman und Herzfeld unter Vernachlässigung der Adsorption auswertet.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. physik. Chemie und Elektrochemie.

Die Dielektrizitätskonstanten bei der kritischen Temperatur.

Von

W. Herz.

(Eingegangen am 3. 10. 22.)

Wie zuerst von Smith[1]) und später auch von mir[2]) gezeigt worden ist, muss der Brechungsquotient n bei der kritischen Temperatur für alle Stoffe den gleichen Wert besitzen, und bei der bekannten einfachen Beziehung zwischen Brechungsquotient und Dielektrizitätskonstante ist dasselbe auch für die letztere anzunehmen[3]). Während eine Prüfung der Dielektrizitätskonstanten bei übereinstimmenden Temperaturen bereits von Happel[4]) ausgeführt wurde, ist eine Untersuchung über die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten bei der kritischen Temperatur meines Wissens noch nicht angestellt worden, und die folgenden Angaben haben den Zweck, diese Lücke auszufüllen. Nach der Formel

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.},$$

wo D die Dielektrizitätskonstante und d die Dichte bei der nämlichen Temperatur bedeuten, ist aus den Werten, die in den Landolt-Börnstein-Roth schen Tabellen zusammengestellt sind, die Konstante für viele Stoffe zu berechnen, bei deren Kenntnis und bei bekannter kri-

---

1) Proc. Roy. Soc. London **87**, Ser. A. 366 (1912); vgl. auch Aubel, Physik. Zeitschr. **14**, 302 (1913) und Prud'homme, Journ. de chim. phys. **11**, 589 (1913).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 175 (1921); Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 323 (1921); Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 132 (1922).

3) Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, S. 436, Leipzig 1919.

4) Ann. Phys. [4] **21**, 342 (1906); Physik. Zeitschr. **10**, 687 (1909).

tischer Dichte ($d_\varkappa$) ohne weiteres die Dielektrizitätskonstante bei der kritischen Temperatur ($D_\varkappa$) sich ergibt:

$$\frac{D_\varkappa - 1}{D_\varkappa + 2} \cdot \frac{1}{d_\varkappa} = \text{konst.}$$

In dieser Weise sind von mir die nachstehenden $D_\varkappa$-Werte berechnet worden.

Ich gebe zunächst eine Tabelle für 33 Flüssigkeiten, bei denen mir die notwendigen Daten bekannt sind, und wo t die Versuchstemperatur darstellt, bei der d und D (für $\lambda = \infty$) bestimmt wurden. Die Stoffe sind nach fallender Grösse von D geordnet.

Stoff	t	d	$d_\varkappa$	D	$D_\varkappa$ ber.
Wasser	18	0·9986	0·329	81·1	2·40
Acetonitril	20	0·7828	0·2371	38·8	2·17
Methylalkohol	20	0·7915	0·2722	31·2	2·36
Propionitril	20	0·7835	0·2401	27·7	2·14
Äthylalkohol	20	0·7894	0·2755	25·8	2·36
Propylalkohol	20	0·8035	0·2734	22·2	2·27
Schwefeldioxyd	20	1·3774	0·52	14·0	2·33
Chlorbenzol	10·8	1·1160	0·3654	10·95	2·01
Äthylenchlorid	20	1·2521	0·419	10·4	2·02
Essigsäure	18	1·0511	0·3506	9·7	1·99
Äthylformiat	14·5	0·9189	0·3232	9·10	2·04
Propylformiat	23·1	0·8908	0·3093	9·01	2·01
Chlorwasserstoff	— 90	1·165	0·61	8·85	2·83
Methylformiat	20	0·9685	0·3489	8·37	2·03
Isobutylformiat	22	0·8818	0·2879	7·28	1·85
Methylacetat	20	0·9338	0·3252	7·08	1·91
Äthylacetat	20	0·9005	0·3077	6·11	1·82
Propylacetat	19	0·8895	0·2957	5·73	1·77
Methylpropionat	18·5	0·8918	0·2965	5·64	1·76
Amylformiat	19	0·8765	0·282	5·61	1·73
Isobutylacetat	19·5	0·8716	0·281	5·26	1·70
Brombenzol	20	1·4948	0·4853	5·2	1·70
Äthylbutyrat	18	0·8807	0·276	5·08	1·66
Brom	1	3·186	1·18	4·6	1·76
Äthyläther	20	0·7135	0·2625	4·30	1·71
Zinntetrachlorid	22	2·2211	0·7419	3·2	1·49
Benzol	18	0·8811	0·3045	2·288	1·35
Tetrachlorkohlenstoff	18	1·5978	0·5576	2·246	1·34
Oktan	17	0·7046	0·2327	1·95	1·26
Hexan	14·2	0·6648	0·2344	1·86	1·26
Stickoxydul	5	0·885	0·454	1·573	1·27
Kohlendioxyd	10	0·860	0·464	1·540	1·27
Sauerstoff	— 182	1·1415	0·4299	1·491	1·17

Wie man aus den Zahlen sieht, sind die berechneten $D_\varkappa$-Werte nicht gleich, aber es ist doch eine Annäherung an eine Konstanz unverkennbar. Während die bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Dielektrizitätskonstanten zwischen 81·1 beim Wasser und 1·540 beim Kohlendioxyd schwanken, liegen die „kritischen“ Dielektrizitätskonstanten zwischen 2·83 beim Chlorwasserstoff und 1·17 beim Sauerstoff.

Ich habe die analoge Berechnung auch für eine Reihe von Gasen durchgeführt, bei denen ich die Dichte bei der Versuchstemperatur kannte. Die Gase standen sämtlich bei der Feststellung der Dielektrizitätskonstante unter dem Druck von einer Atmosphäre.

Stoff	t	d	$d_\varkappa$	D	$D_\varkappa$ ber.
Schwefeldioxyd	0	0·002927	0·52	1·00993	5·25
Äthylen	0	0·001274	0·21	1·001456	1·26
Stickoxydul	0	0·001978	0·454	1·001129	1·28
Kohlendioxyd	0	0·001977	0·464	1·000985	1·25
Stickstoff	0	0·0012508	0·3269	1·000606	1·17
Sauerstoff	0	0·0014292	0·4299	1·000547	1·17
Wasserstoff	0	0·0000899	0·033	1·000264	1·10

Auch hier liegen die $D_\varkappa$-Werte in derselben Grössenordnung wie bei vielen Flüssigkeiten. Nur beim Schwefeldioxyd fällt $D_\varkappa$ als viel zu gross heraus.

Schliesslich habe ich dieselbe Rechnung noch für eine Reihe anderer Stoffe im Gaszustand angestellt, bei denen mir aber die Dichte bei der Versuchstemperatur nicht bekannt war, sondern wo ich dieselbe aus der chemischen Zusammensetzung nach den Gasgesetzen angenommen habe.

Stoff	t	d	$d_\varkappa$	D	$D_\varkappa$ ber.
Äthylformiat	100	0·002419	0·3232	1·0087	2·89
Methylacetat	100	0·002419	0·3252	1·0077	2·57
Äthyläther	16·5	0·003116	0·2625	1·0070	1·73
Benzol	100	0·002550	0·3045	1·0031	1·42
Tetrachlorkohlenstoff . .	110	0·004897	0·5576	1·00304	1·39

Auch diese $D_\varkappa$-Werte fallen in die übliche Grössenordnung, dagegen erscheint $D_\varkappa$ bei den folgenden fünf Verbindungen höher:

Stoff	t	d	$d_\varkappa$	D	$D_\varkappa$ ber.
Äthylpropionat	120	0·003165	0·2965	1·0144	3·43
Methylformiat	100	0·001961	0·3489	1·0073	3·29
Äthylalkohol	110	0·001464	0·2755	1·00647	3·04
Methylalkohol	110	0·001019	0·2722	1·00600	4·43
Chlorwasserstoff	100	0·001200	0·61	1·00258	3·33

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigt der Wasserdampf, bei dem die Dichte von mir auch wieder nach den Gasgesetzen ermittelt ist. Der Wert von $D_\varkappa$ würde hier negativ werden, was ein unmögliches Resultat darstellt. Die Voraussetzungen meiner Rechnungsart treffen also beim Wasserdampf gar nicht zu.

Stoff	t	d	$d_\varkappa$	D	$D_\varkappa$ ber.
Wasserdampf	145	0·000525	0·329	1·00705	—8·40

Zusammenfassung.

Die aus den Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten berechneten Dielektrizitätskonstanten für die kritische Temperatur sind zwar nicht gleich, zeigen aber eine entschiedene Tendenz zur Konstanz. Berechnet man die Dielektrizitätskonstanten für die kritische Temperatur aus den Dielektrizitätskonstanten im Gaszustand, so gilt vielfach dieselbe Beziehung; doch nehmen nicht selten die Dielektrizitätskonstanten für die kritische Temperatur dabei auch höhere Werte an. Die Voraussetzungen der Rechnungen treffen nicht für Wasserdampf zu.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung der Universität.
Oktober 1922.

Beiträge zur photochemischen Kinetik.

Von

Rudolf Wegscheider.

(Eingegangen am 14. 10. 22.)

I. Das Grundgesetz der photochemischen Kinetik.

Aus der Literatur kann man den Eindruck gewinnen, dass zwei verschiedene Auffassungen bestehen. Nach der einen ist die Geschwindigkeitsgleichung photochemischer Reaktionen ebenso wie bei Dunkelreaktionen anzusetzen; der Einfluss des Lichtes kommt dann dadurch zum Ausdruck, dass die Geschwindigkeitskonstante eine Funktion der Lichtintensität ist. Nach der anderen Auffassung ist der Umsatz proportional der absorbierten Lichtmenge. Die erste Auffassung schwebte Wittwer (1855) vor, als er die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorwassers im Licht formulierte; da dies eine monomolekulare Reaktion ist, würde in diesem Fall die zweite Auffassung zu demselben Ergebnis geführt haben. Nernst[1]) hat dann diese Auffassung auch für polymolekulare Reaktionen durchgeführt. Sie wird daher als die Nernst-Wittwersche Annahme bezeichnet. Dieser Auffassung gegenüber hat Wildermann[2]) die Frage aufgeworfen, ob die Geschwindigkeit der Lichtreaktionen entsprechend der Nernst-Wittwerschen Annahme eine Funktion der reagierenden Massen oder nur durch die absorbierte Lichtmenge bestimmt sei. Letzteres vermutete er, weil der chemische Umsatz unter dem Einfluss elektrischer Kräfte (Elektrolyse) nach dem Faradayschen Gesetz proportional der bewegten Elektrizitätsmenge ist. Bei Aufstellung dieser Analogie wurde allerdings übersehen, dass die Elektrizitätsbewegung mit einem Stofftransport verknüpft ist, die Lichtbewegung aber nicht. Übrigens entschied sich

[1]) Siehe z. B. Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 687 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 88 (1902).

Wildermann auf Grund seiner Versuche für das Nernstsche Gesetz. Aber van't Hoff (1904)[1]) hat dann die Ansicht vertreten, dass die umgesetzte Stoffmenge der Lichtabsorption proportional sei. Luther und Weigert[2]) haben gelegentlich der Untersuchung des Anthrazen-Dianthrazen-Gleichgewichts der Ansicht Ausdruck gegeben, dass zwischen der Nernstschen und der van't Hoffschen Formulierung kein grundsätzlicher Gegensatz bestehe und letztere eine Spezialisierung der ersteren sei, dass aber die Proportionalitätskonstante der van't Hoffschen Formulierung von den Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten nicht lichtempfindlichen Stoffe abhänge; dies entspricht jedoch nicht der van't Hoffschen Auffassung. Aber in der Tat ist die van't Hoffsche Formulierung nur ein Sonderfall der Nernst-Wittwerschen[3]). Dies ergibt sich, wenn man die photochemische Kinetik systematisch auf denselben Grundlagen aufbaut, auf denen die Kinetik der Dunkelreaktionen beruht. Man stösst hierbei auf Grenzen für die Gültigkeit der van't Hoffschen Auffassung. Hierdurch entfallen die Schwierigkeiten, welche Luther und Weigert veranlassten, sie abzuändern.

Es ist vor allem zweckmässig, sich auf einseitig verlaufende Reaktionen zu beschränken; die Gesetze des photochemischen Gleichgewichts ergeben sich dann aus dem Superpositionsprinzip. Die kinetische Behandlung photochemischer Reaktionen unterscheidet sich dann von der der Dunkelreaktionen nur dadurch, dass der Einfluss der Lichtintensität eingeführt werden muss, und ferner dadurch, dass die Lichtreaktion immer eine Reaktion in einem inhomogenen System ist, da sich die Lichtintensität von Ort zu Ort ändert[4]).

Für die Dunkelreaktion

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow X$$

gilt in verdünnten Lösungen bei konstantem Volum

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Z\alpha c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}{N} . \qquad (1)$$

Hierin bedeutet x die durch die betrachtete Reaktion zur Zeit t in der Raumeinheit umgesetzte Menge, ausgedrückt entweder durch die Konzentrationsänderung irgendeiner Molekelart, deren Konzentration durch die betrachtete Reaktion (und nur durch diese)

---

[1]) Siehe Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 400 (1905).

[2]) A. a. O. S. 401; vgl. auch Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 69 (1909).

[3]) In Sheppard, Lehrb. d. Photochemie, deutsch von Iklé, Leipzig 1916, S. 238, wird dies ebenfalls ausgesprochen. Die dort gegebenen Formeln entsprechen aber der Luther-Weigertschen Auffassung.

[4]) Nernst in Dammers Handb. d. anorg. Chemie I, 357 (1892).

verändert wird, oder zweckmässiger in Bruchteilen der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen[1]). c_1, c_2... sind die jeweiligen Konzentrationen der durch die Reaktion verbrauchten Molekelarten M_1, M_2, ...

$Zc_1^{n_1}c_2^{n_2}$... ist die Zahl der Zusammenstösse der für die Reaktion erforderlichen Molekeln in der Raum- und Zeiteinheit, daher

$$\frac{Zc_1^{n_1}c_2^{n_2}\dots}{N},$$

wo N die Zahl der Molekeln im Mol, die in Bruchteilen der in der Reaktionsgleichung stehenden Menge ausgedrückte Stoffmenge, für welche in der Raum- und Zeiteinheit durch die Zusammenstösse die für die Reaktion erforderliche Annäherung erzielt wird, α der Bruchteil der so entstandenen Komplexe, in dem tatsächlich Umwandlung eintritt.

$$\frac{Z\alpha}{N} = k$$

ist die Geschwindigkeitskonstante. Für monomolekulare Reaktionen entfällt

$$\frac{Z}{N};$$

α ist dann der Bruchteil des Stoffes, der in der Zeiteinheit in den umwandlungsfähigen Zustand gerät. Die Geschwindigkeitskonstante ist von den Mengen unabhängig, dagegen abhängig von der Natur der an der Reaktion beteiligten Molekeln und von allen Umständen, welche deren Zustand beeinflussen (Formart, Lösungsmittel, Temperatur, in geringem Mass auch Druck).

Geht man nun zu den Lichtreaktionen über, so wird α und damit k von der Natur und Intensität (J) der am Reaktionsort vorhandenen Strahlung abhängig. Da ferner das System hinsichtlich der Strahlungsintensität inhomogen ist, kann Gleichung (1) nur auf ein unendlich kleines Volumelement dv angewendet werden. Da verschiedene Strahlungen k in verschiedener Weise beeinflussen werden, muss die Strahlung als homogen vorausgesetzt werden. Die Form der Funktion $k = f(J)$ kann theoretisch nur vorhergesehen werden, wenn es gelingt, eine mit den Beobachtungen verträgliche Hypothese über den Mechanismus der Lichtwirkung aufzustellen[2]). Bisher legte man die Tatsache zugrunde, dass die Lichtwirkung sich meist der Intensität proportional erweist. Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Das Licht wird von einem Stoff M_1 absorbiert, der bei der Reaktion verbraucht wird[3]). Die Zahl der günstigen Zusammenstösse bei Einheitskonzentrationen Z wird durch die Lichtwirkung nicht verändert[4]), wohl aber α. Man ersetzt daher α durch eine Grösse, welche

[1]) Vgl. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 514 (1900).

[2]) Eine solche ist das Einsteinsche Äquivalentgesetz.

[3]) Der Fall, dass mehr als ein Stoff absorbiert, wird unter IV. behandelt.

[4]) Weigert (Die chemischen Wirkungen des Lichts, Stuttgart 1911, S. 77) ist anderer Meinung.

der von einem der durch die Zusammenstösse gebildeten, für die Reaktion geeigneten Komplexe absorbierten Lichtmenge, also der Intensität und der durch $-dJ = \varkappa J c dx$ definierten Absorptionskonstante $\varkappa$ proportional ist, und erhält so die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} dv = kJ\varkappa_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots dv. \tag{2}$$

Es mag ausdrücklich hervorgehoben werden, dass diese Betrachtung auch für den Fall richtig bleiben kann, dass mehrere Molekeln des lichtabsorbierenden Stoffes für die Reaktion erforderlich sind. Da aber die Annahme der Proportionalität von α und $J\varkappa$ rein empirisch ist, ist es nicht ausgeschlossen, dass für $n_1 > 1$ andere Formulierungen in Betracht kommen können.

Gleichung (2) kann durch Einführung der im Volum dv in der Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge dL umgeformt werden. Es ist $dL = J\varkappa_1 c_1 dv$ und daher

$$\frac{dx}{dt} dv = kc_1^{n_1-1} c_2^{n_2} \ldots dL. \tag{3}$$

Ist die Lichtabsorption stark, so ist dL von der Konzentration nahezu unabhängig; dann erscheint die Reaktionsordnung um eins vermindert. Diese bekannte Tatsache erfordert daher zu ihrer Erklärung nicht die van't Hoffsche Annahme.

2. Die Strahlung wird durch eine Molekelart absorbiert, welche durch die Reaktion nicht verbraucht wird, also durch einen Sensibilisator, dessen Konzentration c sei. Infolge der Lichtwirkung wird in der Zeit- und Raumeinheit die Menge $\alpha J\varkappa c$ des Sensibilisators in den reaktionsfähigen Zustand gelangen. Dieser aktivierte Sensibilisator muss durch die Molekularbewegungen mit reaktionsfähigen Komplexen $n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots$ zusammenkommen, damit Reaktion eintritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher

$$\frac{dx}{dt} dv = kJ\varkappa c c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots dv. \tag{4}$$

Die Einführung der absorbierten Lichtmenge gibt

$$\frac{dx}{dt} dv = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots dL. \tag{5}$$

Bei sehr starker Absorption wird daher die Geschwindigkeit von der Konzentration des Sensibilisators unabhängig.

Gleichung (3) oder (5) eignet sich zur Berechnung, wenn die Lichtabsorption praktisch vollständig ist.

Der Sensibilisator tritt in der Geschwindigkeitsgleichung wie ein Katalysator auf. Da der Vorgang ebenso wie bei Katalysatoren in Stufen verlaufen wird, sind auch verwickeltere Formen der Geschwindigkeitsgleichung denkbar. Auch die Annahme ist denkbar, dass für die Reaktion mehr als eine Molekel des Sensibilisators erforderlich ist. Sind n Molekeln erforderlich, so wäre in Gleichung (4) $J\varkappa c$ durch $(J\varkappa c)^n$ zu ersetzen, wenn man annimmt, dass die Reaktion beim Hinzutritt von bereits aktivierten Sensibilisatormolekeln zum Komplex

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots$$

eintritt, dagegen durch $J\varkappa c^n$, wenn man annimmt, dass der Komplex

$$n M + n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots$$

als ganzes sensibilisiert wird und Gleichung (2) gilt. Von diesen Möglichkeiten wird im folgenden abgesehen.

Schreibt man die Reaktionsgleichung als vollständige Reaktionsgleichung[1]), also in der Form

$$M + n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow M + n_1' M_1' + n_2' M_2' + \cdots,$$

wo M ein Katalysator, so fällt auch Gleichung (2) unter (4); wenn M in der Reaktionsgleichung nicht vorkommt, entfällt natürlich c. $\varkappa$ bedeutet dann die Absorptionskonstante des photochemisch wirksamen Stoffes. Ist dies M, so hat man einen Sensibilisator; sonst ist M ein Katalysator.

Man kann natürlich $k\varkappa$ in eine Konstante vereinigen, da beide Grössen von denselben Bedingungen abhängen und von den Massen unabhängig sind. Nur in dem Fall, dass man bei Anwendung heterogenen Lichts Veranlassung hat, für k oder $\varkappa$ besondere Voraussetzungen zu machen, z. B. die, dass die verschiedenen Lichtarten gleiches k, aber verschiedene $\varkappa$ haben, wäre diese Vereinigung unzweckmässig.

In den Gleichungen (2) bis (5) sind J oder dL und die c, wenn sie überhaupt veränderlich sind, Funktionen der Zeit und des Ortes. Nur bei sehr schwacher Absorption und geeigneter Versuchsanordnung können J und daher auch die c als vom Ort unabhängig betrachtet werden. In diesem Fall nehmen die Gleichungen (2) und (4) einfach die Form der nicht katalysierten bzw. katalysierten Dunkelreaktionen an, wenn man $kJ\varkappa$ in eine Konstante vereinigt.

Die Bedingungen, unter denen die Gleichungen (2) bis (5) in den van't Hoffschen Ansatz übergehen, sind folgende:

[1]) Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 521 (1900).

1. Die Gesamtreaktion zerfällt in zwei oder mehrere Folgereaktionen.

2. Nur eine Molekelart (M_1 oder der Sensibilisator) ist lichtempfindlich. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang besteht in der Umwandlung dieser Molekelart in eine reaktionsfähige Form [1]:

$$M_1 \rightarrow M_1'.$$

M_1' kann auch eine Summe von Molekelarten bedeuten (z. B. Zerfall einer Molekel in Atome: $M_1 \rightarrow 2\,M_1''$) [2]. Die umgekehrte Reaktion findet nicht statt.

3. Der zur Vollendung der Reaktion nötige Vorgang

$$m M_1' + (n_1 - m) M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow X$$

oder bei sensibilisierten Reaktionen die Gesamtreaktion unter dem Einfluss des aktivierten Sensibilisators, der hierdurch wieder inaktiv wird [3], verläuft (sei es in einem oder stufenweise) unmessbar rasch.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so wird die Geschwindigkeitsgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt}\,dv &= kJ\varkappa c\,dv \\ \text{oder} \qquad \frac{dx}{dt} &= k\,\frac{dL}{dv}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

c ist die Konzentration der lichtempfindlichen Molekelart. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit unabhängig davon, ob in der Reaktionsgleichung der rasch verlaufenden Reaktionen eine oder mehrere Molekeln der aktivierten lichtempfindlichen Molekelart stehen; sie ist im letzteren Fall nicht, wie man vielleicht vermuten könnte, einer höheren Potenz der Lichtintensität proportional.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die unmittelbare Wirkung des Lichtes immer in der Aktivierung einer absorbierenden Molekelart besteht und dass diese aktivierte Form sehr unbeständig ist. Soll dann der van't Hoffsche Ansatz für die Gesamtreaktion gelten, so ist ausser der dritten Bedingung noch die in der zweiten enthaltene erforderlich, dass die Gegenreaktion $M' \rightarrow M$ vernachlässigt werden kann. Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese Bedingungen immer erfüllt sein werden, und es sind in der Tat photochemische

---

[1] Diese Annahme ist schon von Luther und Weigert [Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 401 (1905)] gemacht worden.

[2] Das macht nur dann etwas aus, wenn eine der übrigen Bedingungen nicht erfüllt ist.

[3] Reaktionsgleichung $m M_1' + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow m M_1 + X$, wo M_1' und M_1 der aktivierte und inaktive Sensibilisator.

Reaktionen von mehr als erster Ordnung in der Literatur beschrieben[1]). Insbesondere ist die Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes für die Gesamtreaktion nicht zu erwarten, wenn die lichtempfindliche Molekelart gegenüber anderen Reaktionsteilnehmern im Überschuss und die Reaktion weit vorgeschritten ist; denn bei völligem Aufbrauch eines der Reaktionsteilnehmer muss die Geschwindigkeit der unter die Bedingung 3. fallenden Reaktionen auf Null sinken und schon vorher muss sie so klein werden, dass daneben die Geschwindigkeit der freiwilligen Inaktivierung der aktivierten Molekeln M' nicht mehr vernachlässigt werden kann. Diese letztere Vernachlässigung kann aber auch schon bei noch sehr unvollständigem Reaktionsablauf unzulässig sein, da die Inaktivierungsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Folgereaktionen von Anfang an von vergleichbarer Grösse sein kann[2]). In diesen Fällen hat man ein System gleichzeitiger Differentialgleichungen aufzustellen.

Setzt man das Einsteinsche Äquivalentgesetz voraus, so ist dadurch die Geschwindigkeitskonstante in Gleichung (6) bestimmt. Denn dieses Gesetz verlangt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dL}{dv} \cdot \frac{1}{Nh\nu}$$

und daher

$$k = \frac{1}{Nh\nu}\,. \qquad (7)$$

Für Reaktionen, die durch Arbeitsaufwand erzwungen werden müssen, wird hierdurch gemäss den vorstehenden Darlegungen eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion gegeben. Wenn dagegen das Licht katalytisch wirkt, gibt das Äquivalentgesetz für sich allein keine Aussage über die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion[3]).

Auf thermodynamischem Weg[4]) kann man bestenfalls eine obere Grenze für die Geschwindigkeit einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion erhalten. Geht man

---

[1]) Siehe z. B. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 257 (1903).

[2]) Dies schien bei Beobachtungen von Noddack [Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 359 (1921)] der Fall zu sein. Nach einem Vortrag von Nernst auf der Leipziger Naturforscherversammlung hat aber die Wiederholung der Versuche andere Ergebnisse geliefert.

[3]) Vgl. die Theorie der Chlorknallgasvereinigung von Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 335 (1918).

[4]) Vgl. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 456; Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 458 (1908).

von der von mir in einer früheren Arbeit[1]) benutzten Gleichung (7) aus, so kann die Frage bei gleichförmigem Druck im ganzen System und konstanter Temperatur in folgender Weise behandelt werden. Multipliziert man diese Gleichung mit -1, so bedeutet $-dA$ den bei umkehrbarer Ausführung zur Durchführung des Umsatzes von links nach rechts erforderlichen Arbeitsaufwand. Der Anteil $-pdv$ muss jedenfalls durch äussere Druckkräfte geleistet werden. Bei nicht umkehrbarer Ausführung wird der erforderliche Arbeitsaufwand grösser. Dies gilt insbesondere für alle photochemischen Vorgänge, auch wenn man sich nicht darauf berufen will, dass umkehrbare Vorgänge in Wirklichkeit überhaupt nicht existieren. Denn für die Umkehrbarkeit eines photochemischen Vorgangs wäre erforderlich, dass bei der Durchführung der Reaktion in entgegengesetzter Richtung dasselbe Licht ausgestrahlt wird, welches bei der Durchführung in der einen Richtung aufgewendet werden muss. N i m m t m a n a n, d a s s d e r n i c h t d u r c h d i e D r u c k k r ä f t e g e l e i s t e t e A r b e i t s a u f w a n d d u r c h Z u f u h r v o n L i c h t e n e r g i e dE geleistet werden kann, so erhält man

$$dE > RT(\Sigma n l \varkappa - l K) dx.$$

Diese Gleichung kann man auch in der Form schreiben

$$\frac{dx}{dt} < \frac{\frac{dE}{dt}}{RT(\Sigma n l \varkappa - l K)}. \qquad (8)$$

Hierin bedeutet $\frac{dE}{dt}$ die in der Zeiteinheit aufgenommene Lichtenergie, K die auf Molenbrüche bezogene Dunkelgleichgewichtskonstante, $\varkappa$ die wirklichen Molenbrüche der an der Reaktion beteiligten Stoffen, n die Koeffizienten der Reaktionsgleichung (für die Stoffe der linken Seite negativ einzusetzen).

II. Die Integration der Differentialgleichungen der photochemischen Kinetik.

Durch Belichtung entstehen in einem homogenen reaktionsfähigen System (den nur bei schwach absorbierenden Stoffen näherungsweise zu verwirklichenden Fall der an allen Stellen konstanten Lichtintensität ausgenommen) Konzentrationsunterschiede, die sich durch Diffusion oder Strömung ausgleichen können. Von Interesse ist insbesondere der mehrfach behandelte Fall, dass die Konzentrationsunterschiede durch kräftige Rührung jederzeit vollständig beseitigt werden. Daneben kann noch der Fall in Betracht kommen, dass der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede nur durch Diffusion erfolgt oder ganz vernachlässigt werden kann; er kann allerdings nicht in gewöhnlichen Lösungen verwirklicht werden, da in ihnen Strömungen kaum ausgeschlossen werden können, wohl aber in Gallerten, da diese in vielen Fällen wie homogene Systeme behandelt werden können. Im folgenden sollen nur einige besondere Fälle durchgeführt werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 227 (1912).

1. Senkrecht auf eine ebene Begrenzungsfläche trete in eine homogene Masse ein paralleles homogenes Lichtbündel von innerhalb jedes Querschnittes gleicher Intensität ein und durch eine mit der Eintrittsebene parallele Fläche wieder aus (oder werde dort durch die Wand völlig absorbiert). Der Querschnitt der reagierenden Masse soll überall das ganze Lichtbündel durchlassen, kann aber im übrigen beliebig sein[1]). Konzentrationsunterschiede werden durch Rührung beseitigt. Es gelte die Gleichung (6); das Licht werde durch eine der reagierenden Molekelarten absorbiert, deren Konzentration c sei.

q sei der Querschnitt des Lichtbündels, S seine Länge innerhalb des Reaktionsraumes, s die Dicke der an einer bestimmten Stelle von den Lichtstrahlen bereits durchlaufenen Schicht des Reaktionsgemisches, J_0 die konstante Intensität an der Eintrittsstelle, A die Anfangskonzentration der absorbierenden Molekelart, x die zur Zeit t in der Raumeinheit umgewandelte Menge, V das Gesamtvolum des Reaktionsgemisches.

Ist dy die Konzentrationsänderung in der Zeit dt, welche bei der Konzentration c erfolgt, wenn keinerlei Mischung durch Strömung oder Diffusion erfolgt, so tritt in dem unendlich kleinen Volumelement qds die Mengenänderung $qdsdy$ ein. Nun ist

$$dy = kJ\varkappa c\,dt$$

oder wegen

$$c = A - x, \quad J = J_0 e^{-sc\varkappa}$$

$$dy = k\varkappa J_0 e^{-\varkappa s(A-x)}(A-x)\,dt.$$

Da die Umwandlung nur im belichteten Raum qS stattfindet, ist der Gesamtumsatz in der Zeit dt

$$\int_0^S q\,ds\,dy = V\,dx.$$

Denn durch die Mischung wird bewirkt, dass der Umsatz sich gleichmässig auf das Volum V verteilt und in diesem ganzen Raum die Konzentrationsänderung dx entsteht. Daher

$$V\,dx = k\varkappa J_0(A-x)\,q\,dt\int_0^S e^{-\varkappa s(A-x)}\,ds = kJ_0 q\left[1 - e^{-\varkappa S(A-x)}\right]dt. \quad (9)$$

[1]) Eine derartige Form des Reaktionsraums ist schon von Luther und Weigert [Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 418 (1905)] in einem verwickelteren Fall behandelt worden.

Hieraus folgt bei der Integration nach t mit den Anfangsbedingungen $t = t_0$, $x = x_0$

$$\frac{k\varkappa J_0 q S}{V}(t - t_0) = \varkappa S(x - x_0) + l\,\frac{1 - e^{-\varkappa S(A - x_0)}}{1 - e^{-\varkappa S(A - x)}}. \qquad (10)$$

Bei sehr starker Absorption ($\varkappa S$ sehr gross) ist bei nicht zu weit vorgeschrittenem Umsatz die Exponentielle zu vernachlässigen; man erhält die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion nullter Ordnung, deren Integral ist

$$x - x_0 = \frac{kJ_0 q(t - t_0)}{V}. \qquad (11)$$

Dieselbe Formel ergibt sich sehr einfach aus Gleichung (3), bzw. der zweiten Form von Gleichung (6). Die in der Zeiteinheit einfallende Lichtmenge ist $J_0 q$. Bei vollständiger Absorption und guter Durchmischung kommt in der Raumeinheit die Lichtmenge $\frac{J_0 q}{V}$ zur Wirkung. Daher ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kJ_0 q}{V}.$$

Die Integration gibt Gleichung (11).

Bei sehr schwacher Absorption kann das nicht logarithmische Glied im Integral vernachlässigt werden. Durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktion und Abbrechen mit dem ersten Glied des Exponenten erhält man die Gleichung für monomolekularen Reaktionsablauf:

$$\frac{k\varkappa J_0 q S}{V}(t - t_0) = l\,\frac{A - x_0}{A - x}. \qquad (12)$$

Bildet die Reaktionsmasse einen geraden Zylinder, der ganz entsprechend den eingangs gemachten Angaben belichtet wird, so wird $V = qS$ und Gleichung (10) geht in eine von Plotnikow[1]) angegebene über.

2. Die Reaktion verlaufe auch als Dunkelreaktion in messbarem Betrag. Im übrigen seien die Bedingungen wie bei 1.

Der in der ganzen Reaktionsmasse in der Zeit dt eintretende Umsatz setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der von der Lichtreaktion stammende Anteil bleibt wie früher. Dazu kommt der in der ganzen Reaktionsmasse durch die Dunkelreaktion eintretende Umsatz. Man hat daher

$$V dx = \{kJ_0 q[1 - e^{-\varkappa S(A - x)}] + Vk'(A - nx)^n (A_2 - n_2 x)^{n_2} \cdots\}\,dt. \qquad (13)$$

Diese Gleichung ist im allgemeinen nicht in geschlossener Form integrierbar, und zwar selbst dann nicht, wenn der gesamte Reaktionsraum mit dem belichteten identisch wird ($V = qS$) und wenn auch die Dunkelreaktion monomolekular ist, also das auf sie bezügliche Glied in $Vk'(A - x)$ übergeht. Im Grenzfall der sehr starken oder sehr schwachen Absorption ist aber die Integration immer ausführbar,

[1]) Allgemeine Photochemie, Berlin und Leipzig 1920, S. 149, Gleichung (25).

da hierbei die grosse Klammer in eine algebraische rationale Funktion von x übergeht.

Für den Fall, dass auch die Dunkelreaktion monomolekular ist[1]), erhält man bei sehr starker Absorption

$$k'(t-t_0) = l\,\frac{M - Vk'x_0}{M - Vk'x}, \quad M = kJ_0q + Vk'A \tag{14}$$

bei sehr schwacher Absorption

$$l\,\frac{A - x_0}{A - x} = \left(\frac{k\varkappa J_0 q S}{V} + k'\right)(t - t_0). \tag{15}$$

Man hat es bisweilen als selbstverständlich betrachtet, dass man im vorliegenden Fall den durch das Licht bewirkten Umsatz dadurch erhalten könne, dass man vom Gesamtumsatz den mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung der Dunkelreaktion berechneten abzieht. Das ist nur für die eigentlichen Geschwindigkeiten (die Differentialquotienten der Konzentration nach der Zeit) richtig, aber nicht für den Umsatz in einer endlichen Zeit. Die Änderung der Konzentrationen durch die Lichtreaktion beeinflusst auch den Ablauf der Dunkelreaktion; letztere wird verlangsamt, da infolge des Hinzutritts der Lichtreaktion die Konzentrationen rascher sinken. Daher ist die Summe der Umsätze, welche auftreten, wenn die Lichtreaktion allein oder die Dunkelreaktion allein stattfinden würden, grösser als der Gesamtumsatz bei gleichzeitigem Stattfinden beider Reaktionen.

Es soll dies nur für den Fall der Gleichung (14) gezeigt werden. Setzt man $t_0 = x_0 = 0$, so wird

$$x = \left(\frac{kJ_0q}{Vk'} + A\right)(1 - e^{-k't}).$$

Findet die Lichtreaktion allein statt, so hat man nach Gleichung (11)

$$x_1 = \frac{kJ_0qt}{V}.$$

Für die Dunkelreaktion allein gilt

$$x_2 = A(1 - e^{-k't}).$$

Daher ist

$$x_1 + x_2 - x = \frac{kJ_0q}{k'V}[k't - 1 + e^{-k't}].$$

Dieser Ausdruck ist immer positiv. Denn man kann leicht ausrechnen, dass die Klammer für $k't = 0$ den Wert Null hat und dass dieser Wert das Minimum ist.

Ähnliches gilt auch für den folgenden Fall 3. Inwieweit die erwähnte Berechnung des durch das Licht bewirkten Umsatzes aus der Differenz trotz ihrer theoretischen Unzulässigkeit etwa praktisch genügend genau sein kann, habe ich nicht allgemein untersucht. Im

---

[1]) Die Gleichungen (14) und (15) finden sich für $v = qS$ bei Plotnikow, Allgemeine Photochemie, S. 173.

vorstehenden Beispiel kann dies nur eintreten, wenn $k'\,t^2$ klein ist, wie man durch Reihenentwicklung der Exponentiellen sieht.

3. Die Reaktion trete in der einen Richtung nur als Lichtreaktion, in der entgegengesetzten nur als Dunkelreaktion ein. Im übrigen seien die Bedingungen wie bei 1.

Ähnlich wie im vorigen Fall ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung

$$Vdx = \{kJ_0 q\,[1-e^{-\varkappa S(A-x)}] - Vk'(A'_1 + n'_1 x)^{n'_1}(A'_2 + n'_2 x)^{n'_2}\cdots\}\,dt. \quad (16)$$

Die A' sind die Anfangskonzentrationen der bei der Lichtreaktion entstehenden Stoffe, die n' die zugehörigen Zahlenkoeffizienten der Reaktionsgleichung. Bezüglich der Integration gilt das bei 2. Gesagte. Für den Fall, dass die Dunkelreaktion ebenfalls monomolekular ist, erhält man bei starker Absorption

$$\left.\begin{aligned} &l\,\frac{M - Vk'x_0}{M - Vk'x} = k'(t - t_0),\\ &M = kJ_0 q - Vk'A'_1, \end{aligned}\right\} \quad (17a)$$

bei schwacher Absorption

$$\left.\begin{aligned} &t - t_0 = \frac{V}{N}\,l\,\frac{M - Nx_0}{M - Nx},\\ &M = k\varkappa J_0 q S A - Vk'A'_1,\\ &N = k\varkappa J_0 q S + Vk' \end{aligned}\right\} \quad (17b)$$

4. Die Bedingungen seien ebenso wie bei 1.; nur tritt das Licht an der Rückseite nicht aus, sondern wird durch einen Spiegel zurückgeworfen [1]).

Die Lichtintensität an jeder Stelle setzt sich zusammen aus der Intensität des direkt einfallenden Lichtes, die wie früher $J_0 e^{-\varkappa s c}$ ist, und aus der Intensität des reflektierten Lichts an derselben Stelle. Beim Spiegel kommt das Licht mit der Intensität $J_0 e^{-\varkappa S(A-x)}$ an. Dann wird ein Bruchteil β zurückgeworfen und hat dann bis zur Stelle s den Weg $S - s$ zurückzulegen, auf dem er wieder durch Absorption geschwächt wird. Er langt daher an der Stelle s mit der Intensität

$$\beta J_0 e^{-\varkappa S(A-x)} e^{-\varkappa(S-s)(A-x)} = \beta J_0 e^{-\varkappa(2S-s)(A-x)}$$

an. Die gesamte Intensität an dieser Stelle ist daher

$$J_0\,[e^{-\varkappa s(A-x)} + \beta e^{-\varkappa(2S-s)(A-x)}].$$

---

[1]) Ich behandle diesen Fall, weil ich seine Erörterung bei Plotnikow (Allgemeine Photochemie. S. 152) nicht für zutreffend halte.

Demnach wird

$$\left.\begin{aligned} V dx &= \int_0^S q\,dy\,ds \\ &= \int_0^S q k\varkappa(A-x) J_0 \left[e^{-\varkappa s(A-x)} + \beta e^{-\varkappa(2S-s)(A-x)}\right] dt\,ds \\ &= k J_0 q \left[1 - (1-\beta) e^{-\varkappa S(A-x)} - \beta e^{-2\varkappa S(A-x)}\right] dt. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Integration nach t gibt dann, wenn man $e^{-\varkappa S(A-x)} = y$ setzt,

$$\frac{k\varkappa J_0 q S}{V}(t-t_0) = \varkappa S(x-x_0) + \frac{1}{1+\beta}\, l\, \frac{1-y_0}{1-y} - \frac{\beta}{1+\beta}\, l\, \frac{1+\beta y}{1+\beta y_0}. \tag{19}$$

Bei sehr starker Absorption erhält man wieder Gleichung (11); der Spiegel ist dann selbstverständlich ohne Einfluss. Bei sehr schwacher Absorption folgt

$$\frac{k\varkappa J_0 q S}{V}(t-t_0) = \frac{1}{1+\beta}\, l\, \frac{A-x_0}{A-x}. \tag{20}$$

Ist ausserdem $\beta = 1$ (vollkommene Reflexion), so ist für einen gegebenen Umsatz die erforderliche Zeit halb so gross als beim Versuch ohne Spiegel.

Im allgemeinen Fall erhält man für $\beta = 1$

$$\frac{k\varkappa J_0 q S}{V}(t-t_0) = \varkappa S(x-x_0) + \frac{1}{2}\, l\, \frac{1-y_0^2}{1-y^2}. \tag{21}$$

5. Das Licht werde nicht durch einen reagierenden Stoff, sondern durch einen Sensibilisator von unveränderlicher Konzentration absorbiert. Im übrigen seien die Bedingungen wie bei 1.

Wegen der Konstanz des c des Sensibilisators erhält man eine Reaktion nullter Ordnung:

$$V dx = k\varkappa J_0 c q\, dt \int_0^S e^{-\varkappa s c} ds = k J_0 q (1 - e^{-\varkappa S c})\, dt \tag{22}$$

und

$$V(x-x_0) = k J_0 q (1 - e^{-\varkappa S c})(t-t_0). \tag{23}$$

6. Das Licht wird durch einen Sensibilisator absorbiert, der bei der Reaktion gebildet wird. Beim Umsatz $x = 1$ sollen ν Molekeln des Sensibilisators entstehen, d. h. er kommt auf der rechten Seite der gewöhnlichen Reaktionsgleichung mit dem Koeffizienten ν vor; seine Anfangskonzentration sei A. Dann ist

$$J = J_0 e^{-\varkappa s(A+\nu x)},$$

$$\left.\begin{aligned} V dx &= k\varkappa J_0 q (A+\nu x)\, dt \int_0^S e^{-\varkappa s(A+\nu x)} ds \\ &= k J_0 q \left[1 - e^{-\varkappa S(A+\nu x)}\right] dt \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

und

$$-\frac{k\varkappa J_0 q S\nu}{V}(t - t_0) = \varkappa S\nu(x - x_0) + l\frac{1 - e^{-\varkappa S(A+\nu x)}}{1 - e^{-\varkappa S(A+\nu x_0)}}. \quad (25)$$

Während bei autokatalysierten Dunkelreaktionen die Geschwindigkeit eine stetige Funktion der Zeit ist, die zu einem Maximum ansteigt und dann fällt, würde nach den vorstehenden Gleichungen die Geschwindigkeit fortwährend zunehmen, bis einer der Reaktionsteilnehmer vollständig aufgebraucht ist. Dann müsste die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion plötzlich auf Null fallen, da x einen unüberschreitbaren Höchstwert hat. In Wirklichkeit wird sich der Reaktionsablauf bei Gegenwart eines bei der Reaktion entstehenden Sensibilisators qualitativ nicht anders verhalten als bei Gegenwart eines Autokatalysators. Denn, wie schon erwähnt, muss das hier zugrundegelegte van't Hoffsche Gesetz ungültig werden, wenn die Menge der an der Reaktion beteiligten nicht photochemisch wirksamen Stoffe sehr klein geworden ist. Diese Ungültigkeit tritt auch beim vorhergehenden (5.) Fall ein.

7. Das Licht werde von zwei Molekelarten absorbiert. Die eine (Anfangskonzentration A) werde von der Reaktion verbraucht und sei photochemisch wirksam. Die andere (Anfangskonzentration B, Absorptionskonstante $\varkappa'$), die bei der Reaktion verbraucht oder gebildet werden oder auch an der Reaktion unbeteiligt sein kann, deren Menge aber jedenfalls nicht durch eine andere Reaktion verändert werden soll, absorbiere rein thermisch. Im übrigen seien die Bedingungen wie bei 1.

Wenn von der Molekelart B beim Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen ν Mole gebildet oder verbraucht werden, ist ihre jeweilige Konzentration $B \pm \nu x$. Ist sie an der Reaktion unbeteiligt, so ist $\nu = 0$. Die Lichtabsorption zu einer bestimmten Zeit an einer bestimmten Stelle ist dann gegeben durch

$$-dJ = J[\varkappa(A - x) + \varkappa'(B \pm \nu x)]\,ds = J(M - Nx)\,ds,$$

wo

$$M = \varkappa A + \varkappa' B, \quad N = \varkappa \mp \varkappa'\nu.$$

Durch Integration folgt[1])

$$J = J_0 e^{-(M - Nx)s}.$$

[1]) Für den Fall $\nu = 0$ findet sich die Formel bei Plotnikow, Allgemeine Photochemie, S. 162, Gleichung (56). Siehe auch Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 408 (1905).

Damit wird

$$\left.\begin{aligned} V dx &= k\varkappa J_0 (A-x)\, q\, dt \int_0^S e^{-(M-Nx)s}\, ds \\ &= \frac{k\varkappa J_0 (A-x)\, q}{M-Nx}\left[1-e^{-(M-Nx)S}\right] dt \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

$$\frac{k\varkappa J_0 q}{V}(t-t_0) = \int_{x_0}^{x} \frac{(M-Nx)\, dx}{(A-x)\left[1-e^{-(M-Nx)S}\right]}. \quad (27)$$

Dieser Ausdruck dürfte nicht in geschlossener Form darstellbar sein. Bei einer bestimmten, durch $N=0$ gegebenen Beziehung zwischen den Absorptionskonstanten, die nur erfüllbar ist, wenn der thermisch absorbierende Stoff durch die Reaktion gebildet wird, erhält man jedoch einen monomolekularen Reaktionsablauf:

$$\frac{k\varkappa J_0 q\,(1-e^{-MS})}{VM}(t-t_0) = l\,\frac{A-x_0}{A-x}. \quad (28)$$

Integrierbar sind auch die Näherungsformeln der Geschwindigkeitsgleichung, die man bei sehr starker oder sehr schwacher Absorption erhält. Der Fall sehr starker Absorption ($[M-Nx]\,S$ gross) gibt

$$\frac{k\varkappa J_0 q}{V}(t-t_0) = N(x-x_0) + \varkappa'(B \pm \nu A)\, l\,\frac{A-x_0}{A-x}. \quad (29)$$

Bei sehr schwacher Absorption erhält man Gleichung (12). Die Reaktion wird also von dem thermisch absorbierenden Stoff nicht beeinflusst; das ist selbstverständlich, weil bei dieser Annahme überall die gleiche und zwar die Intensität an der Eintrittsstelle herrscht.

Auch diesen Fall habe ich behandelt, weil ich dem Ansatz bei Plotnikow[1]) nicht zustimmen kann. Plotnikow setzt nämlich die Lichtwirkung an einer bestimmten Stelle proportional der vom photochemisch wirksamen Stoff von der Eintrittsstelle bis zu dieser Stelle absorbierten Lichtmenge. Die Lichtwirkung an einer bestimmten Stelle kann aber nur von der Lichtintensität an diesem Ort abhängen. Durch diesen Ansatz kommt er zu dem auffallenden Ergebnis[2]) dass bei $\nu=0$, $\varkappa=\varkappa'$ und sehr starker Absorption der Reaktionsverlauf von der Konzentration des thermisch absorbierenden Stoffs ganz unabhängig und halb so gross ist als beim Fehlen dieses Stoffs. Die hier gegebene Formulierung führt in diesem Fall zu

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{k J_0 (A-x)\, q}{V(A+B-x)} \\ \text{und} \quad \frac{k J_0 q}{V}(t-t_0) &= x - x_0 + B l\,\frac{A-x_0}{A-x} \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Bei sehr schwacher Absorption entfällt natürlich der Einfluss des Plotnikowschen Ansatzes, so dass sein Ergebnis sich von dem hier mitgeteilten nicht unterscheidet.

---

[1]) Allgemeine Photochemie, S. 161, insbesondere Gleichung (57).

[2]) Gleichung (59).

8. Senkrecht auf eine der parallelen Flächen eines senkrechten Zylinders oder rechtwinkligen Parallelepipeds tritt in eine homogene Masse ein paralleles homogenes Lichtbündel von innerhalb jedes Querschnitts gleicher Intensität ein und durch die gegenüberliegende Fläche wieder aus (oder wird dort durch die Wand völlig absorbiert). Es wird also abweichend von den früheren Beispielen der ganze Reaktionsraum vom Licht durchflossen. Es findet keinerlei Diffusion oder Strömung statt. Die Intensität des einfallenden Lichts sei konstant. Das Licht wird von einer der durch die Reaktion verschwindenden Molekelarten absorbiert. Für die photochemische Reaktion gelte die van't Hoffsche Gleichung (6).

Die Lichtintensität an einer beliebigen Stelle zu einer gegebenen Zeit ist bestimmt durch

$$-\frac{\partial J}{\partial s} = \varkappa J c \text{ [Gleichung (I)]},$$

wo die Konzentration der absorbierenden Molekelart (c) sowohl von der Zeit als vom Ort abhängt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit an einem gegebenen Ort gilt

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = KJc = -\frac{K \partial J}{\varkappa \partial s}$$

[Gleichung (II)], wo $K = k\varkappa$.

Man hat also ein System von zwei partiellen Differentialgleichungen[1]. Setzt man $\sigma = \varkappa s$, $\tau = Kt$, so kann Gleichung (I) geschrieben werden

$$\frac{\partial lJ}{\partial \sigma} = -c.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial^2 lJ}{\partial \sigma \partial \tau} = -\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{\partial J}{\partial \sigma}.$$

Durch Integration nach σ folgt

$$\frac{\partial lJ}{\partial \tau} = -J + \varphi(\tau),$$

wo φ eine willkürliche Funktion. Diese Gleichung geht durch die Substitution

$$V = \frac{1}{J}$$

[1]) Die Integration verdanke ich meinem Kollegen Professor W. Wirtinger. Man kann sie auch auf einem anderen als dem im Text gegebenen Weg ausführen, indem man davon ausgeht, dass $Jd\tau + cd\sigma$ ein vollständiges Differential ist.

in eine lineare Differentialgleichung über:

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = 1 - V\varphi(\tau).$$

Die Integration gibt

$$V e^{\int \varphi(\tau)\, d\tau} = \int e^{\int \varphi(\tau)\, d\tau}\, d\tau + \psi(\sigma),$$

wo ψ wieder eine willkürliche Funktion. Man kann ferner setzen

$$\int e^{\int \varphi(\tau)\, d\tau}\, d\tau = f(\tau),$$

wobei f wieder eine willkürliche Funktion, da φ eine solche ist. Dann ist

$$e^{\int \varphi(\tau)\, d\tau} = f'(\tau).$$

Setzt man ausserdem für V wieder $\frac{1}{J}$ ein, so erhält man

$$J = \frac{f'(\tau)}{f(\tau) + \psi(\sigma)}. \tag{31}$$

Bringt man Gleichung (II) auf die Form

$$c = -\frac{\partial J}{J \partial \sigma}$$

und setzt den Wert von J ein, so erhält man

$$c = \frac{\psi'(\sigma)}{f(\tau) + \psi(\sigma)}. \tag{32}$$

Die Bestimmung der willkürlichen Funktionen ergibt folgendes. Für $\tau = 0$ muss $c = A$ von σ unabhängig sein. Ferner muss für $\sigma = 0$ $J = J_0$ von τ unabhängig sein. Die Bedingung für J erfordert

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \tau}\right)_{\sigma = 0} = 0.$$

Setzt man $f(\tau) = z$, so hat man

$$0 = \frac{[z + \psi(0)]\, z'' - (z')^2}{[z + \psi(0)]^2}$$

oder

$$\frac{(z')^2}{z + \psi(0)} = z'' = \frac{dz'}{d\tau} = \frac{dz'}{dz} \cdot \frac{dz}{d\tau} = z' \frac{dz'}{dz}$$

oder

$$\frac{dz'}{z'} = \frac{dz}{z + \psi(0)}.$$

Diese Gleichung ist eine Differentialgleichung zwischen den Veränderlichen z und z', deren Integration ergibt

$$z' = \frac{\partial z}{\partial \tau} = C[z + \psi(0)].$$

Die Integration dieser Gleichung gibt

$$C\tau + D = l[z + \psi(0)]$$

oder

$$z = f(\tau) = Ee^{C\tau} - \psi(0).$$

Durch Einsetzen in (31) findet man für $\tau = 0$ $C = J_0$. In gleicher Weise ergibt sich aus

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \sigma}\right)_{\tau=0} = 0 \qquad \psi(\sigma) = Ge^{A\sigma} - f(0).$$

Setzt man in den Ausdruck für $f(\tau)$ $\tau = 0$ ein, so findet man $E = G$. Hierdurch fallen diese Konstanten aus den Formeln heraus und man erhält

$$J = \frac{J_0 e^{J_0 \varkappa k t}}{e^{J_0 \varkappa k t} - 1 + e^{A \varkappa s}}, \tag{33}$$

$$c = \frac{A e^{A \varkappa s}}{e^{J_0 \varkappa k t} - 1 + e^{A \varkappa s}}. \tag{34}$$

Diese Formeln beschreiben auch den von Plotnikow[1]) betrachteten Fall des räumlichen Fortschreitens der Reaktion. Als Grenze zwischen dem veränderten und dem unveränderten Teil des Reaktionsgemisches wird jene Stelle erscheinen, an der $\frac{c}{A}$ einen bestimmten kleinen Wert δ erreicht hat. Die Stelle, für die dies zutrifft, ist gegeben durch

$$s = \frac{[\log \delta - \log (1 - \delta) + \log (e^{J_0 \varkappa k t} - 1)]}{A \varkappa \log e} \tag{35}$$

das Vorrücken dieser Stelle mit der Zeit durch

$$\frac{ds}{dt} = \frac{J_0 k e^{J_0 \varkappa k t}}{A (e^{J_0 \varkappa k t} - 1)}. \tag{36}$$

Für kleine t-Werte gibt Gleichung (35) negative s-Werte. Dies bedeutet, dass bei diesen Zeiten der umgesetzte Bruchteil selbst in der äussersten Schicht noch nicht den Wert $1 - \delta$ erreicht hat. Der Zeitpunkt, in welchem dies eintritt, ist gegeben durch

$$t = -\frac{\log \delta}{J_0 \varkappa k \log e}.$$

1) Allgemeine Photochemie, S. 144.

Plotnikow gibt für den Fall vollständiger Absorption in dünner Schicht in den hier verwendeten Zeichen die Formel

$$\frac{ds}{dt} = \frac{KJ_0}{A},$$

wo K eine Konstante. Man sieht, dass Gleichung (36) in die Plotnikowsche Formel übergeht, wenn 1 neben $e^{J_0 \varkappa k t}$ vernachlässigt werden kann. Diese Bedingung ist für grosse $\varkappa$, aber auch für kleine δ bei beliebigen $\varkappa$-Werten immer erfüllt. Denn setzt man in $e^{J_0 \varkappa k t}$ den t-Wert, bei dem in der äussersten Schicht der Umsatz $1 - \delta$ erreicht wird, also dem kleinstmöglichen Wert, so geht die Exponentielle in $\frac{1}{\delta}$ über.

Viel verwickelter ist der Fall, dass zwar keine Strömungen stattfinden, aber die Diffusion nicht vernachlässigt werden kann[1]. Die Gleichung

$$\frac{\partial J}{\partial s} = - J \varkappa c$$

bleibt dieselbe wie früher. Dagegen setzt sich jetzt die Änderung der Konzentration mit der Zeit zusammen aus der Änderung infolge des chemischen Umsatzes, die wie früher bleibt, und aus der Änderung durch Diffusion. Die Gleichung (II) ist daher zu ersetzen durch

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - k \varkappa J c + D \frac{\partial^2 c}{\partial s^2}, \tag{37}$$

wo D der Diffusionskoeffizient ist.

9. Von erheblicher Wichtigkeit ist der Fall, dass die durch Licht aktivierten Molekeln sich zum Teil wieder in inaktive verwandeln, ehe sie Gelegenheit zur Reaktion haben. Denn er wird wohl immer eintreten, wenn einer der anderen zur Reaktion erforderlichen Stoffe nahezu verbraucht ist. Leider sind die zugehörigen Differentialgleichungen in der Regel nicht geschlossen integrierbar. Es soll folgendes Reaktionsschema betrachtet werden[2]:

$$M_1 \underset{\text{dunkel } (y)}{\overset{\text{Licht } (x)}{\rightleftarrows}} M'_1, \quad M'_1 + M_2 \underset{(z)}{=} X.$$

Den Reaktionsgleichungen sind die Zeichen für die Veränderlichen der betreffenden Reaktion beigesetzt. Die Anfangskonzentrationen von M_1 und M_2 seien A und B. Zur Zeit t hat man dann die Konzentrationen:

Molekelart	M_1	M'_1	M_2
Konzentration	$A - x + y$	$x - y - z$	$B - z$.

[1] Siehe Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 422 (1905).

[2] Wegen des Ansatzes bei gleichzeitigen Reaktionen vgl. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 513 (1900).

Es soll wieder vorausgesetzt werden, dass die Belichtung durch ein paralleles Lichtbündel vom Querschnitt q und der Länge S erfolgt, während das Volumen des Reaktionsgemisches V grösser sein kann, ferner, dass gut durchgemischt wird und die Lichtreaktion entsprechend dem van 't Hoffschen Gesetz verläuft.

Die Gleichung für $\frac{dx}{dt}$ ist dann ebenso abzuleiten wie Gleichung (9). Die Lichtreaktion bewirke in der Raumeinheit des belichteten Raumes während der Zeit dt den Umsatz du. Dann ist an einer bestimmten Stelle, an der das Licht innerhalb des Reaktionsgemisches den Weg s zurückgelegt hat:

$$du = k\varkappa J_0 (A - x + y)\, e^{-\varkappa s (A - x + y)}\, dt.$$

Der Umsatz im Raumelement qds ist dann $qdsdu$, der Umsatz im ganzen belichteten Raum $\int_0^S qduds$. Dieser Umsatz wird durch die Durchmischung sofort auf den ganzen Raum V verteilt. Daher wird der Umsatz in der Raumeinheit des ganzen Reaktionsgemisches

$$dx = \frac{q}{V} \int_0^S duds.$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kJ_0 q}{V} [1 - e^{-\varkappa S (A - x + y)}]. \tag{I}$$

Dazu kommen die Differentialgleichungen der Dunkelreaktionen

$$\frac{dy}{dt} = k' (x - y - z) \tag{II}$$

und

$$\frac{dz}{dt} = K (x - y - z)(B - z). \tag{III}$$

Für $x = y = z = 0$ bei $t = 0$ folgt aus (II) und (III):

$$z = B\left(1 - e^{-\frac{Ky}{k'}}\right). \tag{38}$$

Indem man diesen Wert in (II) einführt und x aus (I) und (II) eliminiert, erhält man

$$y'' + y'\left(k' + KBe^{-\frac{Ky}{k'}}\right) - \frac{k' k J_0 q}{V} (1 - e^{-\varkappa S f(y, y')}) = 0. \tag{39}$$

Darin ist

$$f(y, y') = A - \frac{y'}{k'} - B + Be^{-\frac{Ky}{k'}} = A - \frac{y'}{k'} - z.$$

Hieraus ist y und damit auch x und z zu berechnen.

Bei sehr geringer Absorption ist $1 - e^{-\varkappa S f(y, y')}$ durch $+ \varkappa S f(y, y')$ zu ersetzen. Eine wesentliche Vereinfachung tritt ein, wenn ausserdem

$$e^{-\frac{Ky}{k'}}$$

von eins wenig verschieden ist. Das kann der Fall sein, wenn der Umsatz noch sehr wenig vorgeschritten ist, oder, wenn die Inaktivierungsgeschwindigkeit der durch das Licht aktivierten Molekeln gegen die Reaktionsgeschwindigkeit gross ist (k' gross gegen K). Dann wird

$$z = \frac{BKy}{k'}$$

und man erhält

$$\left.\begin{aligned} x &= A\left[1 + \frac{k'}{KB} - \frac{k' N C_1}{KB(\vartheta_1 + N)} e^{\vartheta_1 t} + \frac{k' N C_2}{KB(\vartheta_2 + N)} e^{\vartheta_2 t}\right], \\ y &= \frac{k' A}{KB}\left[1 - C_1 e^{\vartheta_1 t} + C_2 e^{\vartheta_2 t}\right], \\ z &= A\left[1 - C_1 e^{\vartheta_1 t} + C_2 e^{\vartheta_2 t}\right], \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

worin

$$C_1 = \frac{P + \sqrt{P^2 - 4BKN}}{2\sqrt{P^2 - 4BKN}},$$

$$C_2 = \frac{P - \sqrt{P^2 - 4BKN}}{2\sqrt{P^2 - 4BKN}},$$

$$N = \frac{k \varkappa J_0 q S}{V},$$

$$P = N + k' + BK,$$

$$\vartheta_1 = -\frac{1}{2}\left[P - \sqrt{P^2 - 4BKN}\right],$$

$$\vartheta_2 = -\frac{1}{2}\left[P + \sqrt{P^2 - 4BKN}\right].$$

Diese Formeln sind nach ihrer Entstehung Näherungsformeln. Setzt man aber in ihnen $B = 1$, so erhält man Formeln, welche bei von Ort und Zeit unabhängiger Lichtintensität g e n a u gelten, wenn das Licht nur die Umwandlung e i n e s Stoffes in andere bewirkt, also die Reaktionsgleichungen lauten:

$$M_1 \underset{\text{dunkel }(y)}{\overset{\text{Licht }(x)}{\rightleftarrows}} M_1', \quad M_1' \underset{(z)}{\rightarrow} X.$$

Die Differentialgleichungen für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ sind wie früher, dagegen wird

$$\frac{dz}{dt} = K(x - y - z).$$

Hieraus folgt $z = \frac{Ky}{k'}$, was aus der entsprechenden Formel des früheren Falles hervorgeht, indem man $B = 1$ setzt. Da die beiden anderen Gleichungen ungeändert bleiben, kommt man wieder auf die Gleichungen (40), in denen nur $B = 1$ zu setzen ist.

Ist $k' = 0$, findet also keine freiwillige Rückverwandlung der durch das Licht aktivierten Molekeln in die inaktive Form statt, so erhält man für den zuletzt besprochenen Fall (Umwandlung eines Stoffes bei konstantem J):

$$x = A(1 - e^{-Nt}), \quad z = A\left(1 - \frac{K}{K-N}e^{-Nt} + \frac{N}{K-N}e^{-Kt}\right). \tag{41}$$

Für die Dunkelreaktion $M_1 \rightarrow M_2$ würde gelten $z = A(1 - e^{-Ct})$, wo C die Geschwindigkeitskonstante ist. Ist K in den Gleichungen (40) und (41) gross gegen N und in Gleichung (40) auch gross gegen k', so unterscheidet sich der Reaktionsablauf nach Gleichung (40) oder (41) nicht wesentlich von dem Ablauf der Dunkelreaktion. Denn bei einigermassen grossem t hat die zweite Exponentielle in den Ausdrücken für z auf das Ergebnis nur geringen Einfluss; es wird annähernd $z = A(1 - e^{-Nt})$. Das stimmt mit der Gleichung der Dunkelreaktion überein, wenn deren Konstante $C = N$ ist.

Bei sehr starker Absorption kann in Gleichung (39) die Exponentielle mit $\varkappa S$ Null gesetzt werden. Wenn ausserdem näherungsweise

$$e^{-\frac{Ky}{k'}} = 1$$

gesetzt werden kann, gibt die Integration

$$y = \frac{k' k J_0 q}{V(k' + KB)}\left\{t - \frac{1}{k' + KB}\left[1 - e^{-(k'+KB)t}\right]\right\}, \quad z = \frac{BKy}{k'}. \tag{41a}$$

Auch diese Gleichung gilt, wenn man $B = 1$ setzt, bei vollständiger Absorption genau für den Fall, dass nur eine Molekelart sich umwandelt. Der Reaktionsverlauf ist in diesem Fall wesentlich anders als bei der monomolekularen Dunkelreaktion. Bei grossem K nähert er sich der nullten Ordnung.

Schlussbemerkung zum Abschnitt II. Es ist vielleicht nicht ganz überflüssig, ausdrücklich hervorzuheben, dass die gegebenen Integrale nur dann gelten, wenn die vorausgesetzten Bedingungen in jeder Beziehung erfüllt sind. Sie sollen nur für einige wichtige Fälle zeigen, wie der Ansatz zu machen ist. Treten Bedingungen, deren Einfluss im vorstehenden gesondert betrachtet ist, zusammen auf, so sind die Differentialgleichungen unter Berücksichtigung aller dieser Umstände aufzustellen; dementsprechend wird das Ergebnis der Integration ein anderes. Wenn z. B. die Oxydation des Chinins mit Chromsäure im wesentlichen nach Luther und Forbes verläuft, also die Dunkelreaktion berücksichtigt werden muss (Fall 2) und die Lichtreaktion nur durch die Ab-

sorption des Chinins, aber nicht durch die ebenfalls nicht zu vernachlässigende der Chromsäure beeinflusst wird (Fall 7), wenn ferner die Dunkelreaktion bezüglich Chinin und Chromsäure monomolekular ist, die Lichtreaktion aber abweichend von der Annahme von Luther und Forbes dem van 't Hoffschen Gesetz gehorcht, so hat man unter den optischen Bedingungen des Falles 1:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \varkappa J_0 q (A - x)}{V (M - Nx)} [1 - e^{-(M - Nx) S}] + k' (A - x)(B - \nu x).$$

x ist die Konzentrationsabnahme des Chinins, A und B die Anfangskonzentrationen von Chinin und Chromsäure, ν die Zahl der Chromsäuremolekeln, die auf eine Molekel Chinin verbraucht werden. M und N haben eine ähnliche Bedeutung wie in Fall 7, enthalten jedoch nicht bloss die Absorptionskonstanten des Chinins und der Chromsäure, sondern auch die der entstehenden Produkte (Reduktionsprodukte der Chromsäure, vielleicht auch absorbierende organische Verbindungen). Dass Chromiverbindungen in dem betrachteten Bereich absorbieren, ist bekannt.

Man sieht, dass der Ablauf einer photochemischen Reaktion in der Regel ausserordentlich verwickelt ist, und wird sich daher nicht wundern, dass die Berechnung derartiger Versuche mit einfachen Formeln in der Regel nicht zu einem befriedigenden Ergebnis führt.

III. Reaktionen in inhomogenem Licht.

Ist das wirksame Licht optisch inhomogen, so ist die Einwirkung jeder Lichtart als eine besondere Reaktion aufzufassen; man hat daher ein System von Nebenreaktionen. Wenn die Absorption aller Lichtarten durch dieselbe Molekelart erfolgt, so gilt an einer bestimmten Stelle des Reaktionsgemisches für eine Lichtart

$$\frac{dx'}{dt} = k \varkappa J c^n c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots,$$

daher im ganzen

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\Sigma\, dx'}{dt} = c^n c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots \Sigma k \varkappa J. \tag{42}$$

Die Summe geht hier und im folgenden in ein über einen bestimmten Wellenlängenbereich genommenes Integral über, wenn das Licht eine stetige Folge von Wellenlängen enthält. Dann müssen k, J und $\varkappa$ als Funktionen der Wellenlänge bekannt sein.

Bei Einwirkung eines parallelen Lichtbündels und an allen Stellen gleicher Konzentration geht Gleichung (42) über in

$$\frac{dx}{dt} = c^n c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots \Sigma k \varkappa J_0\, e^{-\varkappa s c}, \tag{43}$$

wo wieder J_0 die Intensität an der Eintrittsstelle, s die Entfernung von ihr ist.

Am einfachsten ist die Sache, wenn alle Lichtarten gleiches k und $\varkappa$ haben. Dann wird die Geschwindigkeit proportional ΣJ, also

der gesamten Lichtintensität an der betrachteten Stelle, und in einem parallelen Lichtbündel bei gleichförmiger Konzentration auch proportional ΣJ_0, der Gesamtintensität des einfallenden Lichtes[1]. Diese Annahme, welche bei Berechnung photochemischer Versuche öfters benutzt worden ist, wird aber unrichtig, wenn k und $\varkappa$ von der Wellenlänge abhängen, und das wird in der Regel der Fall sein. Insbesondere von $\varkappa$ ist bekannt, dass es selbst innerhalb desselben Absorptionsstreifens nicht denselben Wert hat.

Nimmt man an, dass alle wirksamen Lichtarten gleiches k, aber verschiedene $\varkappa$ haben (d. h., dass ihre Wirkung den Absorptionskonstanten proportional ist), so ist die Geschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen nicht ΣJ, sondern $\Sigma J\varkappa$ proportional (im parallelen Lichtbündel bei gleichförmiger Konzentration proportional $\Sigma J_0 \varkappa e^{-\varkappa s c}$). Für den im Abschnitt II behandelten Fall 1 erhält man dann im inhomogenen Licht

$$Vdx = kqdt\Sigma J_0 (1 - e^{-\varkappa S c}). \tag{44}$$

Für den Fall $V = qS$ wurde diese Gleichung von Plotnikow[2] angegeben.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob man in dem Fall, dass k von der Wellenlänge unabhängig ist, mit einer mittleren Absorptionskonstante $\varkappa_m$ rechnen kann. Diese wäre zu definieren durch

$$\Sigma J = \Sigma J_0 e^{-\varkappa s c} = e^{-\varkappa_m s c} \Sigma J_0$$

oder

$$e^{-\varkappa_m s c} = \sum \frac{J_0}{\Sigma J_0} e^{-\varkappa s c}.$$

Sie hat an einer bestimmten Stelle dann und nur dann einen bestimmten Wert, wenn bei Änderung der gesamten Lichtintensität das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Lichtarten nicht geändert wird, und ist ausserdem vom Ort abhängig. Aus dem letzteren Grund ist die Frage wohl zu verneinen.

Die Annahme, dass k in einem grösseren Wellenlängenbereich von der Wellenlänge unabhängig sei, trifft nach den experimentellen Befunden in manchen Fällen zu, z. B. bei der Assimilation der Pflanzen (Engelmann) und beim Ausbleichen mancher Farbstoffe[3]. Aber sie ist jedenfalls nicht allgemein gültig. Das kann man schon daraus schliessen, dass Lichtarten von weit auseinanderliegender Wellenlänge sich bezüglich der chemischen Wirkung ganz verschieden verhalten

---

[1] Das letztere gilt auch bei nichtparallelem Licht, wenn die Intensitäten an allen Einfallsstellen im selben Verhältnis geändert werden.

[2] Allg. Photochemie, S. 151.

[3] Lasareff, Ann. d. Physik IV, **24**, 661 (1907).

können[1]. Man wird daher erwarten müssen, dass die k auch bei näher beieinanderliegenden Wellenlängen verschieden sein können. Dies wird auch durch Versuche bestätigt[2]. Man hat daher im allgemeinen jeder Lichtart eine besondere Geschwindigkeitskonstante k zuzuschreiben und daher den Ansatz gemäss Gleichung (42) zu machen[3]. Für den im Abschnitt II besprochenen Fall 1 erhält man daher bei inhomogenem Licht

$$Vdx = q\,dt\,\Sigma k J_0 (1 - e^{-\varkappa s c}). \tag{45}$$

Die Integration nach t ist im allgemeinen nicht in geschlossener Form ausführbar, wohl aber in dem (praktisch kaum in Betracht kommenden) Fall, dass die $\varkappa$ der verschiedenen Lichtarten gleich sind.

Aus dem Umstand, dass die Teilgeschwindigkeiten der durch die einzelnen Lichtarten bewirkten Umsetzungen sich addieren, darf man nicht schliessen, dass sich in einer endlichen Zeit die Wirkungen der einzelnen Lichtarten in der Weise summieren, dass man denselben Gesamtumsatz erhält, wenn man einmal je ein Reaktionsgemisch mit einer einzelnen Lichtart, das andere Mal ein Reaktionsgemisch mit dem Gemisch der Lichtarten behandelt. Auch die Geschwindigkeit bei Anwendung des Lichtgemisches zu einer bestimmten Zeit t ist nicht die Summe der Geschwindigkeiten, welche man zu dieser Zeit beobachtet, wenn man Reaktionsgemische von derselben Zusammensetzung mit je einer Lichtart behandelt. Die Konzentrationen der verschiedenen Molekelarten zur Zeit t bei Anwendung des Lichtgemisches (c) müssen kleiner sein als die bei Anwendung einer einzigen Lichtart von jener Intensität, wie sie im Gemisch enthalten ist (c'), da die Vermehrung der wirksamen Lichtmenge den Umsatz notwendig steigern muss. Man hat daher bei Verwendung des Lichtgemisches, wenn ein bei der Reaktion verschwindender Stoff das Licht absorbiert,

$$\frac{dx}{dt} = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots \Sigma k \varkappa J$$

[1] Ein Beispiel bietet die Kupferoxydulabscheidung aus Fehlingscher Lösung [Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 681 (1904)].

[2] Siehe z. B. Luther und Forbes, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 780 (1909); Vránek, Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 346 (1917).

[3] Plotnikow (Allg. Photochemie, S. 176) hat dies bloss für den Fall angenommen, dass zwei getrennte Absorptionsstreifen photochemisch wirksam sind, und schreibt im Anschluss an Lasareff [Ann. d. Physik (4) **37**, 818 (1912)] jedem Streifen je ein k zu. Hierdurch ist er genötigt, eine Übereinanderlagerung von „Streifen photochemischer und thermischer Absorption“ anzunehmen (S. 215).

und für jede Lichtart $J = J_0 e^{-\varkappa s c}$, dagegen bei Verwendung einer einzigen Lichtart an derselben Stelle

$$\frac{dy}{dt} = c_1'^{n_1} c_2'^{n_2} \dots k \varkappa J'$$

und $J' = J_0 e^{-\varkappa s c'}$, für die Summe der Wirkungen der gesondert angewendeten Lichtarten daher

$$\frac{\Sigma dy}{dt} = c_1'^{n_1} c_2'^{n_2} \dots \Sigma k \varkappa J'.$$

Da die $c < c'$, ist in $\frac{\Sigma dy}{dt}$ das Konzentrationsprodukt grösser. Dagegen ist jedes $J' < J$, daher $\Sigma k \varkappa J' < \Sigma k \varkappa J$. Die Konzentrationsprodukte bewirken daher, dass die Wirkung des Lichtgemisches kleiner wird als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten, $\Sigma k \varkappa J$ wirkt im entgegengesetzten Sinn. Die Wirkung des Konzentrationsproduktes wird in dem hier betrachteten Fall (Absorption durch einen verschwindenden Stoff) wohl immer überwiegen, also die Wirkung des Lichtgemisches kleiner sein als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten.

Man kann sich das in folgender Weise überlegen. Ein Überwiegen des Einflusses der J ist am ehesten bei den Reaktionen niedrigster Ordnung, also bei solchen, die dem van 't Hoffschen Gesetz gehorchen, zu erwarten. Es genügt daher, diesen Fall zu betrachten, zumal, da er der mindestens ganz überwiegend auftretende ist. Geht man von Gleichung (43) aus, so kommt es auf die Abhängigkeit von $F = ce^{-\varkappa s c}$ von der Konzentration an. Soll die Wirkung des inhomogenen Lichtes grösser sein als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten, so muss an der betrachteten Stelle F mit sinkender Konzentration zunehmen, also $\frac{dF}{dc}$ negativ sein. Dazu ist erforderlich $\varkappa s c > 1$, d. h., das Licht muss schon mindestens auf $\frac{1}{2 \cdot 7}$ seiner Einfallsintensität geschwächt sein; fast $^2/_3$ des Lichtes kommen unter Umständen zur Wirkung, bei denen die Wirkung des Lichtgemisches kleiner ist als die Summe der Einzelwirkungen. Dass bei weit vorgeschrittenem Umsatz die Wirkung des Lichtgemisches hinter der Summe der Einzelwirkungen stark zurückbleiben muss, geht übrigens schon daraus hervor, dass nach unendlich langer Zeit beim Lichtgemisch die Ausgangsstoffe nur einmal, bei den Einzelreaktionen mit n Lichtarten dagegen n-mal aufgebraucht sind. Daraus ergibt sich zugleich, dass sehr grosse Abweichungen von der Additivität möglich sind.

Eine etwas eingehendere Durchrechnung ist in einfacher Weise möglich, wenn alle Lichtarten gleiches $\varkappa$ haben. Unter den Bedingungen des im II. Abschnitt behandelten Falles 1 tritt bei Anwendung inhomogenen Lichtes in den Formeln 10—12 statt kJ_0 $\Sigma k J_0$ auf. Bei sehr schwacher Absorption und den Anfangsbedingungen $t = 0$, $x = 0$ wird, wenn man

$$\frac{\varkappa q S t}{V} = C$$

setzt, $x = A(1 - e^{-C\Sigma kJ_0})$. Bei nicht zu grossem t kann man die Exponentielle in eine Reihe entwickeln und mit dem quadratischen Glied abbrechen. So erhält man

$$x = A\left[C\Sigma kJ_0 - \frac{1}{2}C^2(\Sigma kJ_0)^2\right].$$

In gleicher Weise erhält man für die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten

$$\Sigma y = A\left[C\Sigma kJ_0 - \frac{1}{2}C^2\Sigma k^2J_0^2\right].$$

Nun ist $(\Sigma kJ_0)^2 > \Sigma k^2J_0^2$, daher $\Sigma y > x$. Dass dies auch für beliebig grosse Umsätze gilt, ergibt sich folgendermassen:

$$\Sigma y - x = A(n - \Sigma e^{-CkJ_0}) - A(1 - e^{-C\Sigma kJ_0}),$$

wo n die Zahl der Lichtarten, nimmt im Lauf der Zeit fortwährend zu. Setzt man

$$\frac{\varkappa q S}{V} = D,$$

so ist

$$\frac{d(\Sigma y - x)}{dt} = A(\Sigma e^{-CkJ_0}\,.\,DkJ_0 - e^{-C\Sigma kJ_0}\,.\,D\Sigma kJ_0).$$

Jedem positiven Glied $e^{-CkJ_0}\cdot DkJ_0$ entspricht ein negatives $e^{-C\Sigma kJ_0}\cdot DkJ_0$. Da $\Sigma kJ_0 > kJ_0$, ist jedes negative Glied kleiner als das zugehörige positive. Nach unendlich langer Zeit wird $x = A$, $\Sigma y = nA$, wo n sehr gross sein kann.

Betrachtet man den anderen Grenzfall, die sehr starke Absorption, so wird im Fall der Gültigkeit der Gleichung (11) $\Sigma y = x$; die Wirkung des Gemisches ist also additiv. Um zu sehen, nach welcher Richtung die Abweichungen von der Additivität bei nicht ganz vollständiger Absorption liegen, darf man das logarithmische Glied in Gleichung (10) nicht vernachlässigen. Wohl aber sind die Exponentiellen sehr kleine Grössen. Man kann daher von der Näherungsformel

$$l\frac{(1-\delta_1)}{(1-\delta_2)} \sim l(1-\delta_1+\delta_2) \sim \delta_2-\delta_1$$

Gebrauch machen, dann die Exponentielle in eine Reihe entwickeln und mit dem quadratischen Glied abbrechen. Man erhält für die Wirkung des Lichtgemisches

$$\frac{\varkappa q St\Sigma kJ_0}{V} = \varkappa Sx(1+e^{-\varkappa SA}) + 0{\cdot}5\,\varkappa^2S^2x^2e^{-\varkappa SA},$$

dagegen als Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten zu einer anderen, aber für alle gleichen Zeit t'

$$\frac{\varkappa q St'\Sigma kJ_0}{V} = \varkappa S\Sigma y(1+e^{-\varkappa SA}) + 0{\cdot}5\,\varkappa^2S^2\Sigma y^2\cdot e^{-\varkappa SA}.$$

Wählt man nun t' so, dass $\Sigma y = x$, also $x^2 = (\Sigma y)^2 > \Sigma y^2$, so sieht man, dass $t' < t$; d. h., das Lichtgemisch gibt auch hier eine langsamere Reaktion als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten.

Diesen theoretischen Erwartungen entsprechen in der Tat die Beobachtungen von Plotnikow[1] über die Einwirkung von Brom auf Zimtsäure in Chloroform und auf Benzol. Setzt man die Wirkung bei der Belichtung mit einer Uviollampe gleich 100, so ist die Wirkung des darin enthaltenen gelben Lichtes 6·5, des grünen 37·9, des blauen 64·6, des violetten und ultravioletten 49·5, zusammen 158·4, also die Summe der Wirkungen der einzelnen Strahlen anderthalbmal so gross als die der Gesamtstrahlung

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 649 (1912).

der Uviollampe. Annähernde Additivität, wie sie Luther und Forbes[1]) bei der Oxydation des Chinins mit Chromsäure gefunden haben, steht bei starker Absorption mit der Theorie nicht im Widerspruch.

Zum Teil anders liegen die Verhältnisse bei sensibilisierten Reaktionen. Wird die Lichtreaktion durch einen Sensibilisator von unveränderlicher Konzentration bewirkt, so ist die Wirkung eines Lichtgemenges rein additiv, wenn andere Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung nicht vorkommen. Das ist eine Folge der Unabhängigkeit der wirksamen Konzentration von der zugeführten Lichtmenge und kann z. B. für den dort besprochenen Sonderfall aus Gleichung (23) leicht abgeleitet werden. Würde die Geschwindigkeit auch den Konzentrationen der durch die Reaktion verbrauchten Stoffe proportional sein, so wäre die Wirkung des Lichtgemenges kleiner als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten.

Wird die Lichtreaktion durch einen Sensibilisator bewirkt, der bei der Reaktion gebildet wird, und ist seine Konzentration die einzige geschwindigkeitsbestimmende, so ist die Wirkung des Lichtgemisches grösser als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten.

Hier verhält sich alles umgekehrt wie bei der Lichtabsorption durch eine der bei der Reaktion verschwindenden Molekelarten. Die Konzentration des Sensibilisators wächst im Lichtgemisch rascher an als bei Einwirkung einer einzelnen darin enthaltenen Lichtart. Wie früher erwähnt, tritt der grössere Teil der Wirkung in jenem Teil des Reaktionsgemisches ein, in dem $\frac{dF}{dc}$ positiv ist. Nunmehr entspricht positivem dc der Übergang von der Einzelwirkung zur Wirkung des Lichtgemisches, woraus sich die grössere Wirksamkeit des letzteren ergibt. Auch an der Hand der Gleichung (25) kann die Frage ähnlich wie früher behandelt werden. Würde die Geschwindigkeit auch noch der Konzentration eines bei der Reaktion verschwindenden Stoffes proportional sein, so würde das einen Einfluss im entgegengesetzten Sinn ausüben und die Wirkung des Lichtgemisches könnte kleiner sein als die Summe der Wirkungen der einzelnen Lichtarten.

IV. Reaktionen mit zwei photochemisch wirksamen Stoffen.

Entsprechend den Darlegungen von Plotnikow[2]) gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder genügt es für das Zustandekommen der Reaktion, dass eine der beiden Molekelarten aktiviert wird; man hat dann zwei Reaktionswege. Oder die Reaktion kommt nur zustande, wenn beide Stoffe aktiviert werden. Für diesen zweiten Fall gibt Plotnikow mathematische Ansätze, die nach meiner Meinung mindestens nicht die einzig möglichen sind. Plotnikow setzt die Ge-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 777 (1909).

[2]) Allg. Photochemie, S. 188.

schwindigkeit proportional dem Produkt der von den beiden Stoffen absorbierten Lichtmengen. Ich würde folgende Betrachtungsweise vorziehen.

Die Reaktion wird in mindestens drei Teilreaktionen zerfallen, nämlich die Aktivierung der beiden lichtempfindlichen Molekelarten M_1 und M_2 und die Reaktion der aktivierten Molekeln mit den übrigen. Unter der Voraussetzung, dass für letztere Reaktion nur je eine aktivierte Molekel erforderlich ist, hat man die Reaktionsgleichungen:

$$M_1 \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} M'_1, \quad M_2 \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} M'_2,$$

$$M'_1 + M'_2 + (n_1 - 1) M_1 + (n_2 - 1) M_2 + n_3 M_3 + \ldots \rightarrow X.$$

Die in der Zeit- und Raumeinheit nach den drei Reaktionen umgesetzten Mengen seien x_1, x_2, y. Die jeweiligen Konzentrationen der Molekelarten sind:

Molekelart	M_1	M'_1	
Konzentration	$A_1 - x_1 - (n_1 - 1) y$	$x_1 - y$	
Molekelart	M_2	M'_2	M_3
Konzentration	$A_2 - x_2 - (n_2 - 1) y$	$x_2 - y$	$A_3 - n_3 y$ usw.

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. M_1 und M_2 absorbieren dieselbe Lichtart. Dann ist die Reaktion im homogenen Licht möglich. Hierfür sind die Gleichungen aufzustellen. Bei inhomogenem Licht hat man die Wirkungen der einzelnen Lichtarten ebenso wie im Abschnitt III als Nebenreaktionen anzusetzen. Im homogenen Licht hat man:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dx_1}{dt}\,dv &= \{k_1 \varkappa_1 J[A_1 - x_1 - (n_1 - 1) y] - k'_1 (x_1 - y)\}\,dv \\
\frac{dx_2}{dt}\,dv &= \{k_2 \varkappa_2 J[A_2 - x_2 - (n_2 - 1) y] - k'_2 (x_2 - y)\}\,dv \\
\frac{dy}{dt}\,dv &= K (x_1 - y)(x_2 - y)[A_1 - x_1 - (n_1 - 1) y]^{n_1 - 1} \\
&\qquad [A_2 - x_2 - (n_2 - 1) y]^{n_2 - 1} [A_3 - n_3 y]^{n_3} \ldots dv.
\end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Da die van 't Hoffsche Formulierung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit den photochemischen Erscheinungen fast durchweg entspricht, wird man sie auch auf den vorliegenden Fall zu übertragen haben. Sie beruht auf der Annahme, dass die aktivierten Molekeln sehr rasch reagieren, so dass nur die Aktivierung geschwindig-

keitsbestimmend ist. Hier hat man nun zwei Aktivierungsgeschwindigkeiten, die in der Regel verschieden sein werden, während der Aufbrauch der aktivierten Molekeln durch ein stöchiometrisches Verhältnis geregelt ist. Für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist bei sehr raschem Ablauf der dritten Reaktion nur die langsamere Aktivierungsgeschwindigkeit massgebend. Werden M'_1 und M'_2 in verschiedenen Mengen gebildet, so können sie nicht gleichzeitig vollständig durch die dritte Reaktion verbraucht werden. Sei M'_2 in geringerer Menge da, so wird dieses sofort vollständig verbraucht; dann ist nur seine Bildung geschwindigkeitsbestimmend und die dazugehörige Gegenreaktion zu vernachlässigen. Hierzu ist ein genügend grosser Überschuss von M'_1 erforderlich, da sonst die dritte Reaktion nicht praktisch unendlich rasch verlaufen könnte. Unter diesen Umständen ist $y \sim x_2$ und daher

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \varkappa_2 J (A_2 - n_2 y). \tag{47}$$

Die Geschwindigkeit ist der ersten Potenz der Lichtintensität proportional.

Ein anderer einfach zu behandelnder Fall ist der, dass die jeweiligen Konzentrationen von M'_1 und M'_2 während der ganzen Reaktionsdauer gleich sind. Dies erfordert $x_1 = x_2$ und daher, wenn $n_1 = n_2 = 1$ ist und die Gegenreaktionen vernachlässigt werden können, $A_1 = A_2$, $k_1 \varkappa_1 = k_2 \varkappa_2$. Derselbe Reaktionsablauf kann auch zustandekommen, wenn zwar M'_2 in grösserer Menge gebildet wird, aber der Überschuss sofort wieder inaktiv wird und die dritte Reaktion sehr rasch verläuft; hierdurch wird die Konzentration von M'_2 einflusslos. In diesen Fällen ist bei sehr raschem Verlauf der dritten Reaktion $y = x_1$. Man bekommt daher die Geschwindigkeitsgleichung der monomolekularen Reaktion

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \varkappa_1 J (A - y)$$

und bei geringer Absorption (von Zeit und Ort unabhängigem J)

$$y = A\,(1 - e^{-k_1 \varkappa_1 J t}).$$

Eine Geschwindigkeitsgleichung, die in bezug auf J von höherem als erstem Grad ist, ist nur zu erwarten, wenn die der Aktivierung folgenden Reaktionen nicht sehr rasch verlaufen. Es soll nur der Fall betrachtet werden, dass der Aktivierung eine Wechselwirkung der aktivierten Molekeln nach $M'_1 + M'_2 = X$ folgt, die langsam verlaufe.

Bei Gleichheit der jeweiligen Konzentrationen von M_1' und M_2' und geringer Absorption erhält man

$$\frac{dy}{dt} = K[A(1 - e^{-k\varkappa Jt}) - y]^2. \tag{48}$$

Ist $k\varkappa Jt$ klein (schwache Absorption oder kleines t), so kann man näherungsweise schreiben

$$\frac{dy}{dt} = K(Ak\varkappa Jt - y)^2. \tag{49}$$

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man vielleicht zu der Meinung kommen, dass in diesem Fall die Geschwindigkeit proportional J^2 sei. Hierbei würde man den Einfluss des Gliedes y übersehen. Integriert man Gleichung (49) mit den Anfangsbedingungen $t = y = 0$, so folgt

$$y = Ak\varkappa Jt - \frac{\sqrt{Ak\varkappa J}\,(e^{2t\sqrt{Ak\varkappa JK}} - 1)}{\sqrt{K}\,(e^{2t\sqrt{Ak\varkappa JK}} + 1)}. \tag{50}$$

Durch Einsetzen in (49) erhält man

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Ak\varkappa J\,(e^{2t\sqrt{Ak\varkappa JK}} - 1)^2}{(e^{2t\sqrt{Ak\varkappa JK}} + 1)^2}. \tag{51}$$

Ist der in der Formel auftretende Exponent der e-Potenz sehr klein, so erhält man näherungsweise

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K(Ak\varkappa Jt)^2}{(1 + t\sqrt{Ak\varkappa JK})^2}. \tag{52}$$

Die Geschwindigkeit ist also nur im äussersten Grenzfall (wenn der Nenner in eins übergeht) J^2 proportional und kann im entgegengesetzten Grenzfall proportional J werden. Wie man sieht, kommen die Formeln für die Geschwindigkeit, die J in einer höheren als der ersten Potenz enthalten, nur heraus, wenn nicht der eigentliche photochemische Vorgang allein die Geschwindigkeit bestimmt.

Bei sehr starker Absorption wird der Einfluss der Lichtintensität noch kleiner. Unter den Bedingungen des Falles II, 1. wird

$$x = \frac{kJ_0 qt}{V}$$

und

$$\frac{dy}{dt} = K\left(\frac{kJ_0 qt}{V} - y\right)^2.$$

Es ist daher nur in den Formeln 49—51 $A \varkappa J$ durch $\frac{J_0 q}{V}$ zu ersetzen. Nun können aber in (51) bei nicht zu kleinem t die Einser neben den Exponentiellen vernachlässigt werden; die Geschwindigkeit wird daher ungefähr der ersten Potenz der Lichtstärke proportional.

2. M_1 und M_2 absorbieren verschiedene Lichtarten. Dann tritt in den Gleichungen (46) nur die Änderung ein, dass die in Betracht kommenden Lichtstärken für die beiden lichtempfindlichen Molekelarten verschieden sein können. Hierdurch wird aber der Schluss nicht berührt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Bildungsgeschwindigkeit von M'_2 abhängt, wenn dieses in geringerer Menge da ist als M'_1 und sofort durch die dritte Reaktion verbraucht wird. Der andere Grenzfall, dass diese beiden Molekelarten in gleicher Menge gebildet werden, erfordert unter den dort angegebenen Voraussetzungen (insbesondere bei Vernachlässigung der Gegenreaktionen) $A_1 = A_2$, $k_1 \varkappa_1 J_1 = k_2 \varkappa_2 J_2$. Die unter diesen Bedingungen für den ersten Fall abgeleiteten Formeln gelten auch für den jetzt in Rede stehenden. Wenn daher die hier entwickelte Auffassung zutreffend ist, so tritt die von Plotnikow für diesen Fall angenommene Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Produkt der beiden Lichtintensitäten nicht ein. Dann bleiben als Fälle, in welchen eine Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der zweiten oder einer höheren Potenz der Lichtstärke nicht unbedingt auszuschliessen ist, der im I. Abschnitt erwähnte, praktisch kaum in Betracht kommende übrig, dass für das Zustandekommen der Reaktion die Beteiligung mehrerer Sensibilisatormolekeln erforderlich ist, ferner der langsame Ablauf der nachfolgenden Dunkelreaktion unter Beteiligung mehrerer aktivierter Molekeln.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Gesetze der photochemischen Kinetik auf Grund der Annahmen der Dunkelkinetik entwickelt. Das van 't Hoffsche Gesetz von der Proportionalität des chemischen Umsatzes mit der absorbierten Lichtmenge gilt, wenn nur die Umwandlung einer Molekelart in eine reaktionsfähige Form durch das Licht die Geschwindigkeit bestimmt, also die freiwillige Rückverwandlung der aktiven Form in die inaktive zu vernachlässigen ist und alle anderen Teilvorgänge der Gesamtreaktion praktisch unendlich rasch verlaufen. Seine Ungültigkeit für die Gesamtreaktion ist zu erwarten, wenn die lichtempfind-

liche Molekelart gegenüber anderen Reaktionsteilnehmern im Überschuss ist, insbesondere bei weit vorgeschrittenem Umsatz. Das Einsteinsche Äquivalentgesetz bestimmt bei arbeitspeichernden Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante in der van 't Hoffschen Formel oder gibt wenigstens einen oberen Grenzwert für die Gesamtreaktion. Auf thermodynamischem Weg kann höchstens ein oberer Grenzwert der Geschwindigkeit bei arbeitspeichernden Reaktionen erhalten werden.

2. Es wird die Integration der Geschwindigkeitsgleichungen unter Annahme des van 't Hoffschen Gesetzes und eines parallelen homogenen Lichtbündels für ein System durchgeführt, welches fortwährend stark gerührt wird und in dem das Licht entweder von einer durch die Reaktion verschwindenden Molekelart oder von einem Sensibilisator absorbiert wird, sei es, dass letzterer unveränderliche Konzentration hat oder durch die Reaktion erzeugt wird. Bei Lichtabsorption durch einen der Reaktionsteilnehmer werden auch die Fälle erörtert, dass die Reaktion auch als Dunkelreaktion verläuft, dass die Gegenreaktion als Dunkelreaktion verläuft, dass das eintretende Licht durch einen Spiegel zurückgeworfen wird oder dass das Licht auch durch eine zweite Molekelart, und zwar von dieser rein thermisch absorbiert wird. Im Fall des durch die Reaktion entstehenden Sensibilisators folgt aus der van 't Hoffschen Annahme fortwährend wachsende Geschwindigkeit, die nach Aufbrauch eines Reaktionsteilnehmers plötzlich auf Null sinkt. In Wirklichkeit wird der Reaktionsablauf ebenso wie bei einem Autokatalysator sein, da gegen Schluss der Reaktion das van 't Hoffsche Gesetz ungültig werden muss. Ferner wird der Fall besprochen, dass jeder Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Diffusion oder Strömung fehlt, der räumliche Fortschritt der Reaktion unter diesen Umständen und die monomolekulare Reaktion, wenn die der Aktivierung der lichtempfindlichen Molekelart folgende Reaktion nicht unendlich rasch verläuft und die freiwillige Inaktivierung der aktivierten lichtempfindlichen Molekel nicht vernachlässigt werden kann.

3. Ist das Licht inhomogen, so sind die Wirkungen der einzelnen Lichtarten als Nebenreaktionen zu behandeln. Die Geschwindigkeiten addieren sich; aber die Gesamtwirkung des heterogenen Lichtes in endlicher Zeit ist in der Regel kleiner als die Summe der Wirkungen, welche die einzelnen Lichtarten allein ausüben würden. Nur bei völliger Absorption oder bei Sensibilisatoren von unveränderlicher Konzentration kann die Wirkung des inhomogenen Lichtes rein additiv sein. Bei Sensibilisatoren, die durch die Reaktion erzeugt werden,

kann die Wirkung des inhomogenen Lichtes grösser sein als die Summe der Einzelwirkungen.

4. Wenn an einer Reaktion zwei lichtempfindliche Molekelarten beteiligt sind, ist nicht zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der absorbierten .Lichtmengen proportional sei. Am ehesten wäre eine Proportionalität der Geschwindigkeit mit der zweiten oder einer höheren Potenz der Lichtstärke zu erwarten, wenn eine langsame Folgereaktion die Teilnahme mehrerer aktivierter Molekeln erfordert.

Wien, I. chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für Ionengleichgewichte.

Von

J. N. Brönsted und Kai Pedersen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 22.)

1. Die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Jodkalium.

Die Ungültigkeit des gewöhnlichen Konzentrationsmassenwirkungsgesetzes für Elektrolytlösungen, die besonders deutlich für Reaktionen, die mit einer Änderung der Ladungsanzahl verbunden sind, hervortritt, ist nach der neueren Auffassung der Elektrolyte auf die Veränderlichkeit der Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit der Salzkonzentration zurückzuführen. Es ist kürzlich nachgewiesen worden[1], dass

[1] Brönsted, Medd. fr. Vetenskapsakad. Nobelinst. **5**, Nr. 25 (1919); Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Medd. **3**, Nr. 9 (1920). In einer Besprechung dieser Arbeiten hat Arrhenius kürzlich [Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 26 (1922)] die Ansicht vertreten, es wäre die hier gefundene Gültigkeit der Gasgesetze eine einfache Folge des Prinzips der isohydrischen Lösung, „da der Dissoziationsgrad unverändert, also die Konzentration sowohl der beiden Ionen als des undissoziierten Anteils der Konzentration der Elektrolyten proportional bleibt.“ Ich kann der hier geäusserten Meinung nicht beistimmen. Aus dem thermodynamisch exakten Ausdruck für die elektromotorische Kraft:

$$\pi = RT \ln \frac{\zeta_1}{\zeta_2}$$

folgt nämlich der Ausdruck für die Gültigkeit der Gasgesetze:

$$\pi = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

(ζ und c bedeuten Aktivität bzw. Konzentration) nur, insofern Proportionalität zwischen ζ und c im voraus angenommen wird. Weil aber eine solche Proportionalität im allgemeinen für Salzlösungen nicht stattfindet (und dies ist ja gerade der Ausdruck für

diese Veränderlichkeit der Aktivitätskoeffizienten, und daher das anormale Verhalten der Ionen überhaupt, durch Anwendung einer starken Salzlösung als Lösungsmittel verschwindet, indem die Gasgesetze unter diesen Bedingungen sich als streng gültig erwiesen. Daraus ist natürlich zu folgern, dass in solchen Lösungsmitteln auch das Massenwirkungsgesetz gelten muss. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt eine Verifikation von diesem theoretischen Ergebnis.

Für diesen Zweck wurde die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Jodkalium gewählt. Diese beiden Stoffe reagieren in wässeriger Lösung bekanntlich unvollständig miteinander, indem das Gleichgewicht:

$$2\,Fe^{+++} + 2\,J^- \rightleftarrows 2\,Fe^{++} + J_2$$

eintritt. Dieses Gleichgewicht ist daher besonders für unseren Zweck geeignet, weil es bei rein wässerigen Lösungen, in denen also kein indifferentes Salz in konstantem, grossem Überschuss zugesetzt worden ist, sehr „salzempfindlich“, d. h. in hohem Masse von der Totalionenkonzentration des Systems abhängig ist, und die Wirkung der als Lösungsmittel angewandten konzentrierten Salzlösung somit hier besonders deutlich hervortreten muss.

Wie sich das Gleichgewicht durch Konzentrationsänderungen verschiebt, lässt sich leicht qualitativ nachweisen. Nach dem unbedingt gültigen thermodynamischen Massenwirkungsgesetz muss die folgende Gleichung gelten:

$$\frac{\xi^2_{Fe^{++}}\,\xi_{J_2}}{\xi^2_{Fe^{+++}}\,\xi^2_{J^-}} = K_\xi, \tag{1}$$

---

deren anomale Verhältnisse), bedarf es eines direkten Nachweises, dass die in Rede stehenden konzentrierten Salzlösungen in dieser Hinsicht eine Ausnahmestellung einnehmen, so dass die von mir gebrachte experimentelle Entscheidung der Frage als nicht überflüssig bezeichnet werden kann.

Wenn ferner Arrhenius mir die Behauptung beimisst, man könnte aus der Gültigkeit der Gasgesetze, z. B. in Mischungen von KCl und KNO_3 auf vollständige Dissoziation dieser Verbindungen schliessen, muss ich bemerken, dass ich in meinen beiden zitierten Abhandlungen gerade den entgegengesetzten Schluss gezogen habe. Z. B. die folgende Bemerkung: „When dealing with a uni-univalent salt as KCl dissolved in a strong solution of another uni-univalent salt as KNO_3 the measurement of the chlorine-ion potential with changing concentration will give no possibility of ascertaining whether or not a complete dissociation takes place“ ist doch in dieser Hinsicht genügend deutlich. Dass aus Versuchen mit Salzen verschiedener Typen ($MgCl_2 - MgSO_4$) Folgerungen über deren Dissoziationszustand gezogen werden können, wird von Arrhenius nicht bestritten, und es ist wohl auch durch die einschlägigen Versuche unzweideutig nachgewiesen worden, dass Moleküle wie $MgCl_2$ in einer verdünnten Magnesiumchloridlösung praktisch nicht vorhanden sind. J. N. B.

wo ξ die Aktivität und K_ξ die thermodynamische Gleichgewichtskonstante bedeuten. Wenn wir $\xi = cf$ setzen, die Aktivität also als Produkt der Konzentration c und des Aktivitätskoeffizienten f ausdrücken, ergibt sich für die gewöhnliche Konzentrationsgleichgewichtskonstante K_c der Ausdruck:

$$\frac{c_{Fe^{++}}^2 \, c_{J_2}}{c_{Fe^{+++}}^2 \, c_{J^-}^2} = K_\xi \frac{f_3^2 \, f_1^2}{f_2^2 \, f_0} = K_c, \qquad (2)$$

wo die Ladungsanzahl bei den Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Ionen durch Indizes angegeben ist. Die Ungültigkeit des Konzentrationsmassenwirkungsgesetzes bei veränderter Salzkonzentration ist eine Folge der Tatsache, dass die Werte der Aktivitätskoeffizienten je nach der Wertigkeit der entsprechenden Ionen in sehr ungleicher Weise von der Salzkonzentration beeinflusst werden, so dass der die Aktivitätskoeffizienten enthaltende Bruch $\frac{f_3^2 f_1^2}{f_2^2 f_0}$ und daher K_c keine Konstante darstellen können.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten sind wir mit Hilfe der Methode der Löslichkeitsmessungen an schwerlöslichen Salzen recht gut orientiert[1]). Von den in dieser Weise gefundenen Ergebnissen soll hier hervorgehoben werden, dass die Aktivitätskoeffizienten in ganz verdünnten Lösungen nur vom Typus der entsprechenden Ionen und vom Typus und Konzentration des Lösungsmittels abzuhängen scheinen, dass mit steigender Konzentration aber oftmals grosse individuelle Verschiedenheiten hervortreten. Mit steigender Wertigkeit der Ionen werden die Aktivitätskoeffizienten in stark steigendem Massstabe herabgesetzt.

Für den in Formel (2) eingehenden Aktivitätsbruch ergibt sich somit eine sehr starke Verminderung bei steigendem Salzgehalt, so dass wir z. B. zufolge einer Verdünnung der Gleichgewichtslösung, aus diesem Grunde eine starke Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Fe^{++}-J_2-Systems erwarten müssen. Ob diese Wirkung durch den Einfluss der gewöhnlichen Massenwirkung kompensiert werden kann, hängt von der absoluten Konzentration und dem Verdünnungsgrad ab.

Hat man aber zur Lösung einen grossen Überschuss eines indifferenten Salzes zugegeben, so dass die Änderungen der Konzentrationen der im Gleichgewicht teilnehmenden Stoffe im unveränderten

---

[1]) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920); **44**, 877 (1922); Brönsted und Agnes Petersen, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2267 (1921).

elektrischen Felde des von der Verschiebung der Gleichgewichte nicht beeinflussten konstanten Mediums sich vollziehen kann, müssen wir nach dem Vorigen die Gasgesetze und somit das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz als gültig erwarten. Durch die Ergebnisse der unten zu beschreibenden Versuche werden wir diese Erwartung bestätigt finden.

Die von Seubert und seinen Schülern gefundenen Ergebnisse[1] betreffend die Jodabscheidung aus Jodiden durch Ferrisalze hat Küster[2] qualitativ im Sinne der Dissoziationstheorie gedeutet. Es ist aber keine Massenwirkungskonstante berechnet worden, was wohl auch wegen Unkenntnis des Dissoziations- und Hydrolysenzustandes nicht möglich war. Nach Maitland[3] hat die Gleichgewichtskonstante den Wert:

$$\frac{c_{Fe^{++}} c_{J_2}^{1/2}}{c_{Fe^{+++}} c_J} = 10^{2 \cdot 065},$$

was durch elektrometrische Messungen an Ferro-Ferrisalzlösungen und Jod-Jodidlösungen gefunden wurde. Weil aber aus den gemessenen Potentialen — wie zu erwarten — ein von der Zusammensetzung der angewandten Lösungen stark abhängiges Normalpotential sich berechnen lässt, kann dieser Wert nur für eine annähernde Orientierung über die Lage des Gleichgewichtszustandes Bedeutung haben.

Unsere Versuche wurden durch Mischung von luftfreien mit Kohlendioxyd gesättigten Ferrichlorid- und Kaliumjodidlösungen in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Die Proben wurden im Thermostat bei 25° hingestellt und nach Verlauf von 1—3 Tagen, in welcher Zeit sie nur dem Licht einer schwachen Kohlendrahtglühlampe ausgesetzt wurden, mit Thiosulfat titriert. Um keine Reaktion während der Titrierung zu bekommen, wurden die herausgenommenen Proben sofort mit Eiswasser auf ein Volumen von 250 ccm gebracht und die Titrierung in der Kälte vorgenommen. Durch zahlreiche Kontraversuche wurde es festgestellt, dass das Gleichgewicht erreicht war.

Als Lösungsmittel diente eine Mischung von Kaliumchlorid und Salzsäure von der Konzentration $c_{KCl} = 1 \cdot 65$ molar und $c_{HCl} = 0 \cdot 1$ molar (Volumenkonzentration). In dieser Lösung ist die Hydrolyse der Ferrisalze zu vernachlässigen und die angewandte Jodid- und Ferrisalzkonzentration so klein der Konzentration des Lösungsmittels gegen-

---

[1]) Seubert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 334, 339, 411 (1894); **7**, 137, 393 (1894); **9**, 212 (1895).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 165 (1896).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 263 (1906).

über, dass wir mit grosser Annäherung die Reaktion als in einem konstanten Medium sich abspielend ansehen können.

Die Berechnung des Gleichgewichts wird durch die Bildung von Trijodidionen etwas erschwert, indem es notwendig ist, das Gleichgewicht:

$$J_3^- \rightleftarrows J_2 + J^-$$

in derselben Salzlösung als Lösungsmittel zu bestimmen. Die Versuche, die im nächsten Kapitel beschrieben werden sollen, ergaben für die einschlägige Dissoziationskonstante L bei 25° den Wert:

$$L = \frac{c_{J^-} \, c_{J_2}}{c_{J_3^-}} = 0{\cdot}00611.$$

Mittels dieser Zahl lassen sich nun leicht aus der Anfangskonzentration der reagierenden Stoffe und der gefundenen Jodtiter die für die Gleichgewichtsberechnung notwendigen Daten ermitteln.

In der folgenden, die Versuchsdaten enthaltenden Tabelle 1 bedeuten:

C_i = Anfangskonzentration (Molarität) des Ferrichlorids,
C_{J^-} = „ („) „ Kaliumjodids,
C = Thiosulfatmoleküle verbraucht per Liter Lösung,
c_0 = Gleichgewichtsmolarität des Ferrosalzes,
c_i = „ „ Ferrisalzes,
c_{J^-} = „ „ Jodids,
$c_{J_3^-}$ = „ „ Trijodids,
c_{J_2} = „ „ freien Jods.

K = die Gleichgewichtskonstante $\dfrac{c_0 \, c_{J_2}^{1/2}}{c_i \, c_{J^-}} = K$.

Tabelle 1.

C_{J^-}	C_i	$C = c_0$	c_i	c_{J_2}	c_{J^-}	K
0·00250	0·00248	0·001257	0·001223	0·00053	0·00114	20·7
0·00625	0·00618	0·003536	0·002644	0·00129	0·00224	21·4
0·01250	0·01237	0·007535	0·00483	0·00238	0·00358	21·3
0·02495	0·02474	0·01574	0·00900	0·00415	0·00549	20·5
0·01000	0·00496	0·003856	0·001104	0·00104	0·00526	21·4
0·00250	0·00124	0·000804	0·000436	0·00032	0·00161	20·5
0·02500	0·01237	0·01045	0·00192	0·00185	0·01117	21·0
0·02500	0·00618	0·005752	0·00043	0·00076	0·01713	21·6
						Mittel 21·1

Wie die Zahlen der letzten Kolonne erweisen, ist das Gleichgewicht durch eine sehr gute Konstanz der Gleichgewichtskonstanten

charakterisiert, indem die einzelnen Werte nur um wenige Prozente vom Mittelwert abweichen. Da ferner K durch kleine Analysenfehler stark beeinflusst wird, und die Reihe der K-Werte keinen Gang aufweist, können wir wohl hier von einer ausgesprochenen Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes sprechen. Hätte sich das Gleichgewicht zwischen denselben Stoffen bei den oben benutzten Konzentrationen, aber in rein wässeriger Lösung eingestellt, wäre nach unserer Kenntnis zur Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten eine Änderung von mehr als 100% in K zu erwarten. Der oben erwähnte von Maitland gefundene Wert $K =$ etwa 100 stimmt insofern qualitativ mit unserem Befunde überein, als bei den von ihm benutzten viel niedrigeren Totalkonzentrationen jedenfalls — wegen der aus Gleichung (2) folgenden starken Salzempfindlichkeit von K — eine viel grössere Konstante als bei unseren Versuchen zu erwarten ist.

2. Die Trijodid-Dissoziation.

Wie oben erwähnt, ist es für unsere Berechnung des im vorigen Kapitel behandelten Gleichgewichts notwendig, die Gleichgewichtskonstante der Trijodid-Dissoziation:

$$J_3^- \rightleftarrows J_2 + J^-$$

zu kennen. Diese Bestimmung wurde durch Messung der Löslichkeit von Jod im benutzten Lösungsmittel mit und ohne Zugabe von Kaliumjodid durchgeführt.

Bei der Bestimmung der Jodlöslichkeit ist — wie bei den Hauptversuchen — der Sauerstoff der Atmosphäre sorgfältig auszuschliessen. Ein bequemer Apparat zur Messung von Löslichkeiten unter diesen Bedingungen ist in der Fig. 1 abgebildet.

Durch eine im Rohr C befindliche, etwa 20 cm hohe Schicht von Jodkristallen wird vom Reservoir A das Lösungsmittel langsam durchgeleitet, wodurch es sich mit Jod sättigt. Der ganze Apparat ist im voraus mit Kohlensäure ausgespült, und während des Versuches geht ein Strom von Kohlensäure durch das Rohr J, das Reservoir A und den geöffneten Hahn G. Wenn eine genügende Menge der gesättigten Jodlösung sich in D angesammelt hat, werden die Hähne G und F verschlossen, und die Flüssigkeit mit Hilfe des Druckes der durch J strömenden Kohlensäure durch das Rohr H ausgetrieben. Die in D eintretende Kohlensäure wird in E, wo eine Schicht von Jodkristallen zugegen ist, mit Joddampf gesättigt, wodurch Verluste durch Verdampfung des Jods von der gesättigten Lösung verhindert wird.

Die Methode besitzt mehrere Vorteile. Erstens ist die für genaue Bestimmungen notwendige Bedingung, dass die gesättigte Lösung nur mit einer sauerstofffreien und jodgesättigten Atmosphäre in Berührung komme, hier von selbst erfüllt. Zweitens ist die Handhabung des Apparates eine sehr einfache. Die Jodschicht in C bleibt bei allen Versuchen ungestört liegen, und wenn ein neues Lösungsmittel verwendet werden soll, hat man es nur einfach nach Entfernung des alten in A einzugiessen. Ferner stellt sich das Gleichgewicht sehr schnell ein. Wir erhalten dieselben Zahlen, wenn die Füllung des Reservoirs D $^1/_4$ oder 24 Stunden in Anspruch nimmt. Die vorzügliche Übereinstimmung der mit demselben Lösungsmittel gefundenen Daten, seien diese in nacheinanderfolgenden Versuchen mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit oder nach vorübergehender Einschiebung von Versuchen mit einem anderen Lösungsmittel gewonnen, erwies überhaupt das Prinzip dieser Methode für Präzisionsmessungen besonders geeignet. — Wegen Bildung von Gasblasen in der mit CO_2 bei Zimmertemperatur gesättigten Flüssigkeit und dadurch bewirkter

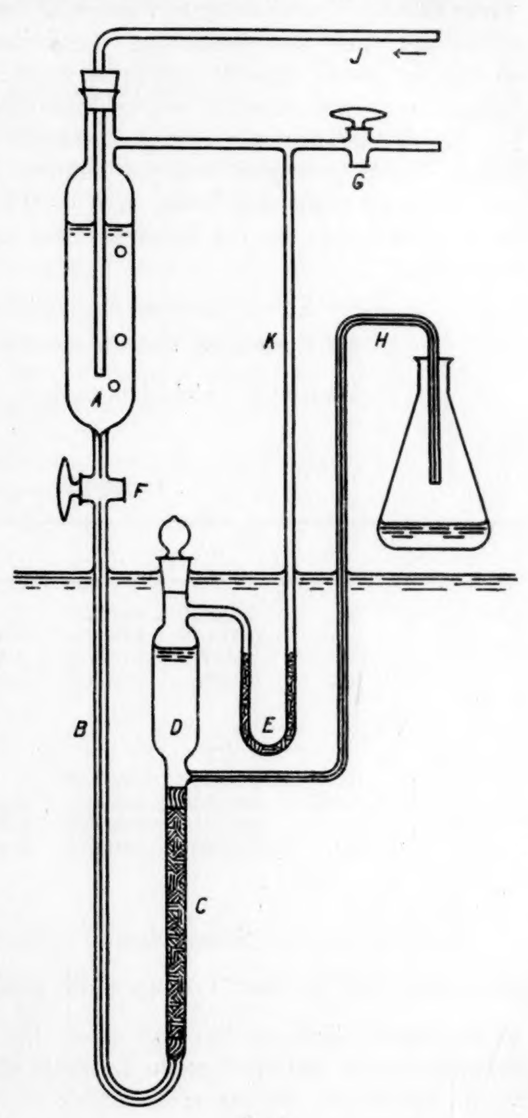


Fig. 1.

starker Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit war die Temperatur 25°, bei welcher die anderen Versuche ausgeführt waren, schwer verwendbar. Die Messungen wurden deshalb bei 15° und 18·5° in einem mit Kaltwasserregulierung versehenen Thermostat ausgeführt, in den der ganze Apparat eingesetzt wurde. Die Temperaturschwankungen in diesem betrugen wenige tausendstel Grad.

Die Menge der zur Analyse herausgenommenen Proben wurde durch Wägung bestimmt und mit Hilfe des Faktors 1·076, die Dichte des Lösungsmittels 1·65 norm. KCl + 0·1 norm. HCl, umgerechnet. In der Tabelle 2, die die Versuchs- und berechneten Daten enthält, bedeuten:

n = die Normalität von KJ im Lösungsmittel,

c = die Normalität des titrierbaren Jods,

L = die Gleichgewichtskonstante $\frac{c_{J^-} c_{J_2}}{c_{J_3^-}}$.

Tabelle 2.

	n	c	c_{J_2}	$c_{J_3^-}$	c_{J^-}	L
$t = 15·00$	0	0·005551	0·002776	0	0	—
	0·005	0·009047	0·002776	0·001748	0·00325	0·00516
	0·01	0·01272	0·002776	0·003585	0·00641	0·00496
	0·02	0·01995	0·002776	0·00720	0·01280	0·00493
					Mittel	0·00502
$t = 18·50$	0	0·006116	0·003058	0	0	—
	0·005	0·009676	0·003058	0·001780	0·00322	0·00553
	0·01	0·01335	0·003058	0·00362	0·00638	0·00539
	0·02	0.02080	0·003058	0·00734	0·01266	0·00527
					Mittel	0·00540

Als Basis der Berechnung dient die Annahme, dass die Molarität c_{J_2} des freien Jods in allen Lösungen die gleiche und daher gleich $\frac{c}{2}$ im jodidfreien Lösungsmittel sein muss. Die den verschiedenen Jodidkonzentrationen entsprechenden L-Werte stimmen recht gut überein. Es ist zweifelhaft, ob der erscheinende Gang des Wertes eine reale Bedeutung besitzt. Mittels der Zahlen für die beiden Versuchstemperaturen extrapoliert sich für 25° der Wert:

$$L_{25} = 0·00611,$$

den wir bei unseren Berechnungen im vorigen Kapitel schon verwendet haben. Die da berechnete Gleichgewichtskonstante K ist übrigens unter den gewählten Versuchsbedingungen vom Wert von L nur wenig abhängig.

Zusammenfassung.

1. Das Massenwirkungsgesetz wird für Ionenreaktionen gültig sein, wenn diese sich in einer konzentrierten Salzlösung als Lösungsmittel abspielen.

2. Dieser Schluss ist für die Reaktion:

$$2\,Fe^{+++} + 2\,J^{-} \rightleftarrows 2\,Fe^{++} + J_2$$

durch Versuche bestätigt gefunden worden.

3. Es wurde eine bequeme Methode zur Bestimmung von Löslichkeiten unter Ausschluss der Atmosphäre beschrieben. Mit Hilfe derselben wurde die Dissoziationskonstante des Trijodidions bestimmt.

Kopenhagen, Physik.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule.
September 1922.

Zur Kenntnis des optischen Drehungsvermögens von Zuckerarten in Salzsäure.

Von

László Zechmeister.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Aus d. chem. Lab. d. Kgl. Tierärztlich. u. Landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.)

(Eingegangen am 25. 10. 22.)

Allgemeiner Teil.

Vor längerer Zeit wurde, gelegentlich einer Arbeit über die Hydrolyse von Zellulose, von R. Willstätter und mir die Beobachtung gemacht, dass das optische Drehungsvermögen des Traubenzuckers in salzsaurer Lösung mit der Chlorwasserstoffkonzentration in ausserordentlichem Masse ansteigt, bis zur Drehung der α-Glukose und weit darüber hinaus. $[\alpha]_D$ ist in 41·4%-iger Salzsäure zu + 106, in 44·5%-iger Säure zu + 165 ermittelt worden[1]. Es war dies wohl eine der ersten Tatsachen, die durch die Existenz von α- und β-Glukose allein nicht erklärt werden konnten[2].

Mit Rücksicht auf die neueste Entwicklung unserer Kenntnisse über die einfachen Zuckerarten, schien es von Interesse, die Versuche fortzusetzen und auf andere Kohlenhydrate auszudehnen. Der Umstand, dass die rauchende Säure zersetzend auf das Zuckermolekül einwirken kann, bildet kein Hindernis bei der Ausführung einer solchen

---

[1] R. Willstätter und L. Zechmeister, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2401 (1913).

[2] Die Äusserung von M. Cunningham [Journ. Chem. Soc. **113**, 175 (1918)]: „Mutarotation to the α-form assumed by Willstätter is not a satisfactory explanation of the remarkable increase in activity observed, . . .“ dürfte auf einem Missverständnis beruhen, da ein derartiger Erklärungsversuch in unserer Abhandlung nicht enthalten ist.

Untersuchung. Er lud vielmehr ein, die Fehlerquellen, die durch Nebenreaktionen verursacht werden, einschätzen zu lernen und die Beantwortung der Frage anzustreben, ob die hochdrehenden Lösungen noch intakten Zucker enthalten, oder ob bereits eine tiefergehende, irreversible Umwandlung stattgefunden hat.

Im folgenden wird über den ersten Teil der Versuche berichtet; er umfasst die wichtigsten Monosaccharide[1]).

Das Drehungsvermögen von Monosen in Salzsäure.

Die Aktivität von schwachen Lösungen der Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose und Rhamnose, sowie der Fruktose wurde in verschieden starken Salzsäuren gemessen, mit dem Resultat, dass sich das Drehungs vermögen, wie bei dem Traubenzucker, mit steigendem Chlorwasserstoffgehalt stark erhöht.

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Salzsäurekonzentration ist so beschaffen, dass sie in verdünnten Säuren nicht sehr zutage tritt. Sobald aber Säuren mindestens von der Stärke der gebräuchlichen konzentrierten Säure angewandt werden, entspricht schon einer kleinen Verschiebung im Chlorwasserstoffgehalt ein mächtiger Sprung in der Aktivität (Fig. 1).

Bei den meisten untersuchten Zuckern steigt das Drehungsvermögen stetig; es erreicht und überschreitet in etwa 40—42%-iger Säure jene Werte für $[\alpha]_D$, die der Anfangsdrehung in wässriger Lösung entsprechen:

	$[\alpha]_D$ in Wasser	$[\alpha]_D$ in 40% HCl	$[\alpha]_D$ in 42% HCl
Glukose . .	+ 113 → 52	+ 98	+ 113
Galaktose . .	+ 144 → 82	+ 134	+ 160
Arabinose . .	+ 175 → 105	+ 166	+ 203
Xylose . . .	+ 92 → 19	+ 69	+ 97
Fruktose . .	— 134 → — 92	— 154	— 180

Fig. 1 zeigt indessen, dass Rhamnose und Mannose — die bekanntlich in Wasser zunächst nach links drehen — auch in Salzsäure ein, von den übrigen Aldosen etwas abweichendes Verhalten zeigen. Rhamnose[2]) ist in schwachen Salzsäuren rechtsdrehend, ihre Aktivität

---

[1]) Bezüglich der einschlägigen Literatur sei auf die Monographie von E. F. Armstrong (The simple carbohydrates and the glucosids, 3. ed., London 1919, S. 201—233) hingewiesen.

[2]) Angewandt als Hydrat.

fällt aber mit steigender Säurekonzentration wieder; in 39·5 %-iger Säure ist sie inaktiv und zeigt in stärkeren Säuren beträchtliche Linksdrehung: $[\alpha]_D = -6{\cdot}5$, bzw. -31, in 40%-iger bzw. 42%-iger Salzsäure. Mannose weist die Besonderheit auf, dass ihr Drehungsvermögen mit steigender HCl-Konzentration zunächst etwas zurückgeht, um sich erst dann stark zu erhöhen: $[\alpha]_D = +31$, bzw. $+55$, in 40%-iger bzw. 42%-iger Säure.

Diese Eigentümlichkeiten verdecken jedoch keineswegs das Wesen der Erscheinung, welches darin besteht, dass die absoluten Werte

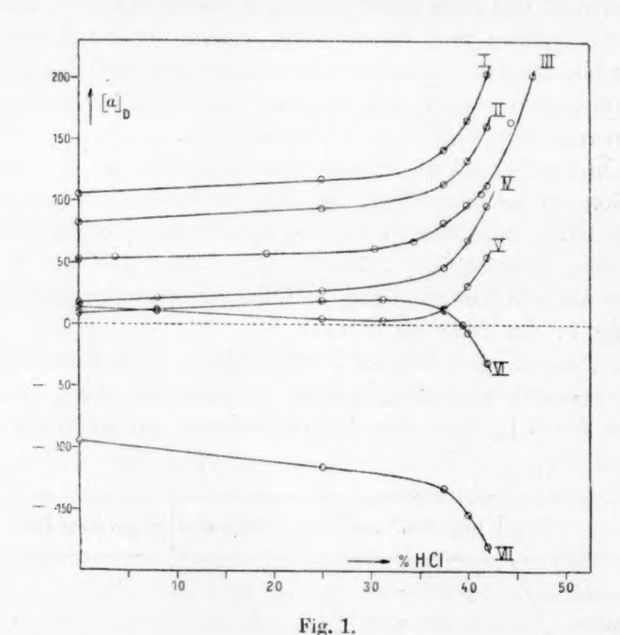


Fig. 1.
Abhängigkeit der spez. Drehung von der HCl-Konzentration ($c = 1$ bis 3): I. Arabinose; II. Galaktose; III. Glukose; IV. Xylose; V. Mannose; VI. Rhamnose und VII. Fruktose.

von $[\alpha]_D$ in konz. Salzsäuren durchwegs viel höher liegen, als in schwachen Säuren oder in wässriger Lösung. Schon dieser Befund deutet darauf hin, dass unter der Einwirkung von rauchender Salzsäure bedeutend asymmetrischere Gruppierungen entstehen, als in der α- und β-Form der Zucker enthalten sind.

Der steile Verlauf der Kurven bei einem HCl-Gehalt von 40 bis 42% (Fig. 1) regte eine weitere Steigerung der Säurekonzentration an. Es

wurde daher Traubenzucker in 46·7%-iger Salzsäure untersucht und der ausserordentlich hohe Wert $[\alpha]_D^{12} = +202$ gefunden, also fast das Doppelte der Anfangsdrehung und nahezu das Vierfache der Enddrehung in Wasser[1]).

Diese Säurekonzentration nähert sich bereits jener Grenze, die das Arbeiten bei Atmosphärendruck zulässt. Es wird jedoch beabsichtigt, über die Einwirkung von Säuren unter Druck, sowie von absoluter Salzsäure später zu berichten. Letztere verdient auch in präparativer Hinsicht Beachtung.

Verlauf der Umwandlung in die hochdrehende Form.

Der Übergang von Aldosen in den hochaktiven Zustand verläuft rasch, aber nicht mit unendlicher Geschwindigkeit in konz. Salzsäure. Vielmehr lässt sich, unter geeigneten Versuchsbedingungen, ein allmähliches Anwachsen des Drehungswinkels in der frisch bereiteten Lösung beobachten, bis zur hohen, konstant bleibenden Enddrehung, deren Betrag, wie gezeigt, vom Chlorwasserstoffgehalt abhängig ist.

Diese Erscheinung ist bei unseren ersten Versuchen mit Glukose nur deshalb nicht zutage getreten, weil die Enddrehung des Traubenzuckers bei Zimmertemperatur bereits innerhalb jener Zeit erreicht wird, die zur Ausführung des Versuches bei gewöhnlicher Arbeitsweise erforderlich ist. Aber schon bei 10° kann man die Umwandlung der Glukose und der Mannose verfolgen. Anfangs zeigen sich grosse Winkeldifferenzen, sie vermindern sich aber rasch und dann tritt Konstanz im Drehungsvermögen ein, nach etwa 30 Min. beim Traubenzucker, bei der Mannose aber erst in der zweiten Stunde. Galaktose, Rhamnose und Xylose eignen sich in diesem Temperaturgebiet noch nicht gut für die Untersuchung.

Bei 0° sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bereits derart herabgesetzt, dass die Umwandlung der genannten fünf Aldosen messend verfolgt werden kann, noch nicht aber die der Arabinose. Es handelt

---

[1]) Diesbezügliche Angaben von H. Murschhauser [Biochem. Zeitschr. **104**, 214 (1920)] bedürfen einer Richtigstellung. Murschhauser führt z. B. für Glukose in „46%-iger Salzsäure" folgende Werte von $[\alpha]_D^{20\cdot4}$ an (in der Abhandlung als „α_D" bezeichnet): Nach 10 Min.: + 77·80; nach 1 Tag: 77·80; nach 4 Tagen: 77·80; ($c = 0·95$). Obzwar die Angabe über die Stärke der Säure öfters wiederholt wird, kann letztere nur etwa 37%-ig gewesen sein. Der richtige Wert für $[\alpha]_D$ in 46%-iger Säure — welche übrigens bei 20·4° nicht existenzfähig ist — beträgt nahezu + 190 und ist von Murschhauser nicht beobachtet worden.

sich hier um gewaltige Steigerungen im Drehungsvermögen[1]. Gefunden wurden z. B. in 40·6%-iger Salzsäure ($c = 1$):

Glukose		Mannose	
Min.	$[\alpha]^0_D$	Min.	$[\alpha]^0_D$
7¼	+ 70·2	10	+ 3·5
25	82·8	17¾	6·2
35	86·9	61	18·1
90	96·0	167	32·2
108	96·2	215	33·8

Fig. 2 veranschaulicht die Resultate dieser Versuchsreihe für sechs Aldosen. Man sieht, dass Pentosen ihre Enddrehung rascher erreichen, als Hexosen und ferner, dass sich Mannose durch besonders träge Reaktion auszeichnet.

Die zur Umwandlung erforderlichen Zeiten sind bei 0° etwa die folgenden:

Arabinose	< 7 Min.	Galaktose	45 Min.
Rhamnose	17 „	Glukose	90 „
Xylose	25 „	Mannose	240 „

Bei —12° erreicht Glukose erst nach mehreren Stunden ihre Enddrehung.

Weniger stark als von der Temperatur, ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der *HCl*-Konzentration abhängig, sobald hochkonz. Säuren angewandt werden (vgl. Fig. 3 für Mannose).

Etwas verschieden von den Aldosen verhält sich Fruktose in der rauchenden Säure, indem sie unmessbar rasch ein hohes Drehungsvermögen erlangt, das aber nicht konstant bleibt, sondern sofort ab-

---

[1]) Die Steigerungen sind von ganz anderer Grössenordnung, als z. B. die von A. J. Daish beobachteten [Journ. Chem. Soc. **105**, 2053 (1914)]. Daish fand für Glukose ($c = 1·1$):

a) In Säure $D = 1·163$, nach 10 Min., 2 Std. und 48 Std.: $\alpha^{20}_D = + 3·110$; 3·118; 3·217 und $[\alpha]^{20}_D = 63·61$; 63·77; 65·80.

b) In Säure $D = 1·201$, nach 15 Min. bzw. 6¼ Std.: $\alpha^{20}_D = + 4·660$ bzw. 4·698 und $[\alpha]^{20}_D = 95·3$ bzw. 96·1.

Es handelt sich hier offenbar um zwei grundverschiedene Prozesse. Das von Daish wahrgenommene Ansteigen von $[\alpha]_D$ — 0·8% in 6 Stunden — ist auf eine, in schwachen Glukoselösungen sehr langsam verlaufende Bildung von höheren Kohlenhydraten zurückzuführen und hat mit der, bei 20° in wenigen Minuten vollzogenen Umwandlung nichts gemeinsam.

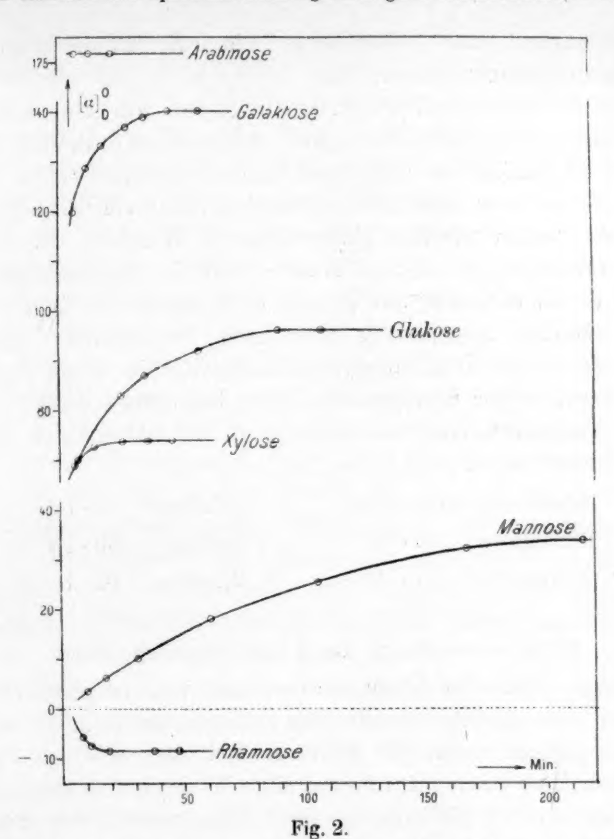


Fig. 2.
Anwachsen der spez. Drehung von Aldosen in 40·6%-igem HCl, bei 0°.
($c = 1$ bis 2.)

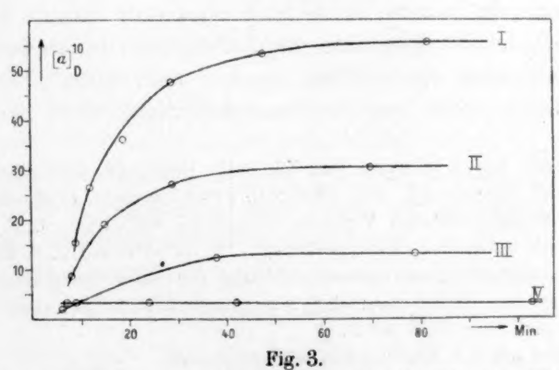


Fig. 3.
Mannose. **Anwachsen der spez. Drehung in 42%-iger (I), 40%-iger (II), 37·6%-iger (III) und 25%-iger (IV) Salzsäure, bei etwa 10° ($c = 1$).**

zunehmen beginnt, was (teilweise) auf einen Zerfall der säureempfindlichen Ketose zurückzuführen ist.

Über die Kinetik der Umwandlungen war eine ausführliche Untersuchung nicht beabsichtigt, doch zeigen bereits die im Versuchsteil verzeichneten Zahlen, dass der Übergang der Aldosen in die hochdrehende Form einen (zumindest annähernd) monomolekularen Verlauf nimmt, ähnlich wie ihre Mutarotation in Wasser[1]). Die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind in Wasser, wie in Salzsäure grösser für Pentosen als für Hexosen, und grösser für Fruktose als für die Aldosen. In beiden Medien zeigen sich aber auch beträchtliche individuelle Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, die schon durch feine Abweichungen in der Konfiguration stark beeinflusst wird.

Geschwindigkeitskonstanten[2]) K in 40·6%-iger Salzsäure, bei 0° (Konzentration $c = 1$ bis 2):

Arabinose	unmessbar	Galaktose	$9 \cdot 10^{-2}$
Rhamnose	$30 \cdot 10^{-2}$	Glukose	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
Xylose	$17 \cdot 10^{-2}$	Mannose	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$

Rückverwandlung der hochdrehenden Form.

Angaben über das Drehungsvermögen von empfindlichen Substanzen in nicht indifferenten Medien können nur dann als Rotationskonstanten gelten, wenn die Unversehrtheit des gelösten Stoffes erwiesen wird. Dies geschieht wohl am einfachsten, indem man zeigt, dass durch Aufheben der Einwirkung des Lösungsmittels der ursprüngliche Betrag der Aktivität wieder hergestellt wird. Unerlässlich war es, diese Kontrolle bei den Versuchen mit rauchender Salzsäure durchzuführen, da letztere zersetzend einwirken kann. Es war also zu prüfen, ob bereits innerhalb der Zeiten bis zur Drehungskonstanz Zersetzungsvorgänge zur Geltung kommen oder nicht. Hingegen war eine Untersuchung bei längerer Säureeinwirkung nicht beabsichtigt[3]).

[1]) F. Urech, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1547 (1884); **18**, 3047 (1885); A. Levy, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 301 (1895); H. Frey, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 193 (1895); Y. Osaka, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 661 (1900); C. S. Hudson und J. K. Dale, Amer. Chem. Soc. **39**, 320 (1917); J. M. Nelson und F. M. Beegle, Amer. Chem. Soc. **41**, 559 (1919). — Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten für die Mutarotation von Zuckerarten: C. S. Hudson und E. Yanowsky, Amer. Chem. Soc. **39**, 1013 und zwar 1037 (1917).

[2]) Berechnet mit nat. Logarithmen und abgerundet.

[3]) Zur diesbezüglichen Orientierung dienen einige Daten über die Verfärbung von konz.-salzsauren Zuckerlösungen, im Versuchsteil III.

Für **Traubenzucker** hat bereits A. J. Daish[1]) festgestellt, dass nach halbstündiger Einwirkung einer etwa 41%-igen Salzsäure ($D^{13\cdot8} = 1\cdot210$) bei 17° 97·85% des ursprünglichen Reduktionsvermögens bestehen, nach $23^1/_2$ Std. noch 94·7%. Dieses Ergebnis, und namentlich unser, neuerdings von R. Willstätter durch Gärversuche vollauf bestätigter[2]) Befund, — dass nach eintägiger Säureeinwirkung auf Zellulose 95% des allmählich gebildeten Traubenzuckers unversehrt sind — liessen es mit Bestimmtheit voraussagen, dass das rasche Ansteigen der Aktivität von Glukose zu Beginn der Säureeinwirkung nicht durch Zersetzungs- oder Kondensationsvorgänge verursacht oder begleitet wird.

Ein weiterer Fingerzeig für die Reversibilität der Drehungserhöhung findet sich in unserer Beobachtung, dass das Drehungsvermögen der Glukose durch Einleiten oder Absaugen von Chlorwasserstoff verändert wird, und zwar denjenigen Betrag annimmt, welcher der jeweiligen Säurekonzentration in der Lösung entspricht[3]). Für analytische Bestimmungen wäre jedoch eine derartige Methode zufolge der Langsamkeit der Operationen und den Volumänderungen nicht geeignet. Es wurde daher das folgende Verfahren angewandt:

Schwache Zuckerlösungen in 40%-iger Säure wurden nach Erlangen der hohen Drehung mit Bikarbonat neutralisiert und das Drehungsvermögen der Lösung mit der Aktivität des Ausgangspräparates in einer entsprechend starken Kochsalzlösung verglichen. Wiedergefunden wurden folgende Beträge des ursprünglichen Drehungsvermögens:

Glukose, Galaktose und Mannose je 100%, Arabinose 99·3%, Xylose 100%, Rhamnose 100%, Fruktose nach 8 Min. 98·5%, nach 38 Min. nur mehr 93·2% (möglicher Fehler: ± 1 bis 1·5%, bei Mannose ± 5%).

Die Reversibilität des Prozesses ist also für sechs Aldosen und für Fruktose prinzipiell erwiesen und gezeigt, dass die hochaktiven Lösungen das Zuckermolekül unversehrt enthalten. Dasselbe gilt auch für die Lösung von Traubenzucker in 46·7%-iger Säure, für welche 99·6% (± 1·5%) des berechneten Wertes von $[\alpha]_D$ wiedergefunden wurden.

Da Mannose, Rhamnose und Xylose in Kochsalzlösung und in Wasser sehr verschieden drehen, wurden ihre konzentriert-salzsauren Lösungen auch daraufhin geprüft, ob sie nach starkem Verdünnen genau dasselbe Drehungsvermögen aufweisen, wie das Ausgangsmaterial,

---

[1]) A. J. Daish, Journ. Chem. Soc. **105**, 2053 (1914).

[2]) Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Willstätter.

[3]) R. Willstätter und L. Zechmeister, loc. cit., S. 2407.

direkt gelöst in der entsprechend verdünnten Säure. Auch hier zeigte sich eine (innerhalb der Fehlergrenzen) vollkommene Reversibilität: wiedergefunden 100% (± 2 bis 3%) des ursprünglichen Drehungsbetrages.

Theoretisches.

Ein gewisser Einblick in die Vorgänge, die sich in der rauchenden Salzsäure unmittelbar nach Beendigung des Lösungsprozesses abspielen, lässt sich gewinnen, wenn man aus den Beobachtungen über das Anwachsen der Drehung den Wert von $[\alpha]_D$ für die Zeit 0 Min. extrapoliert. Diese „Anfangsdrehung" bedeutet, wie gross die Aktivität in der frisch bereiteten Zuckerlösung sein würde, wenn die, in Fig. 2 veranschaulichte Umwandlung nicht stattfinden würde. Die berechneten Anfangsdrehungen sind in 40·6%-iger Säure, bei 0° die folgenden (abgerundet):

Glukose	+ 62	Xylose	+ 60
Galaktose	+ 103	Rhamnose	+ 21
Mannose	0		

Die Zahlen liegen, wie ersichtlich, zwischen Anfangs- und Enddrehungen in Wasser[1]) und sind wohl durch Beeinflussung der Mutarotation entstanden, genauer gesagt: sie entsprechen jener Gleichgewichtslage zwischen α- und β-Isomeren, welche sich im Lösungsaugenblicke einstellt, bevor noch die weitere umlagernde Wirkung der Säure zur Geltung kommt.

Die einfachste Deutung der Versuchsergebnisse besteht also in der Annahme, dass sich in der rauchenden Säure zwei Vorgänge mit ungleichen Geschwindigkeiten abspielen:

1. Die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen α- und β-Form (die bekanntlich schon in verdünnten Säuren momentan erfolgt und höhere Drehungswerte ergibt als in Wasser).

2. Die langsamer verlaufende (teilweise) Umwandlung in ein hochdrehendes Gebilde, die in verdünnten Säuren nur in untergeordnetem Masse stattfindet.

Zwischen diesen Vorgängen besteht wohl eine Wechselwirkung, indem durch Fortschreiten der zweiten Reaktion das Gleichgewicht zwischen α- und β-Zucker ständig beeinflusst wird.

---

[1]) Für Rhamnose, die in verschiedenen Modifikationen existiert, ist in der rauchenden Salzsäure die Anwesenheit der wasserfreien Form angenommen worden. [Spez. Drehung in Wasser: nach 1 Min. + 31·5, Enddrehung + 9; vgl. E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 324 (1896)].

Über das Wesen der zweiten Umwandlung lassen sich unsere derzeitigen Kenntnisse wie folgt zusammenfassen:

Seitdem E. Fischer[1]) das von ihm aufgefundene dritte Methylglukosid als Derivat einer neuen Form der Glukose angesprochen hat, in welcher der Oxydring nicht in der γ-Stellung geschlossen ist, wurde dieses Gebiet sehr bereichert[2]). Vor kurzem haben dann E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch[3]) entdeckt, dass Traubenzucker (sowie Mannose, Fruktose) schon durch kurze Behandlung mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure — oder mit verdünntem Alkali — ein Reduktionsvermögen gegen Permanganat erlangt, das seiner α- und β-Form nicht zukommt. Die Autoren sind der Ansicht, dass hierbei ein neues Isomere, mit äthylenoxyd-artiger Struktur entsteht, beim Traubenzucker von der Formel:

$$CH_2OH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,\underbrace{CH\,.\,CHOH}_{O}$$

Nach Armstrong und Hilditch kann die Menge eines solchen Körpers — mit Rücksicht auf das unveränderte Drehungsvermögen — in der verdünnten Säure nur gering sein. Eine reichlichere Bildung von „umlaktonisiertem" Zucker würde aber die Haupttatsachen erklären, die sich mit rauchender Salzsäure feststellen liessen, nämlich die hohe Aktivität, den messbaren Verlauf und die Reversibilität der Umwandlung. Allerdings kann man zwischen den Beobachtungen der englischen Forscher und den vorliegenden Versuchen noch keine direkte Brücke schlagen, schon deshalb nicht, weil die Anwendung von 100-mal stärkeren Säuren, als bei den Reduktionsversuchen, zur Vorsicht in den Folgerungen mahnt. Andererseits zeigt sich derzeit kein Widerspruch zwischen den Ergebnissen der beiden Versuchsreihen.

So haben Armstrong und Hilditch festgestellt, dass die von ihnen studierte Umwandlung wesentlich verschieden von der Mutarotation verläuft, indem letztere durch Alkalien sehr stark, durch verdünnte Säuren nur minder stark beschleunigt wird, während der

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 1980 (1914).

[2]) Vgl. z. B.: J. C. Irvine, A. W. Fyfe und Th. P. Hogg, Journ. Chem. Soc. **107**, 524 (1915); J. C. Irvine und G. Robertson, Journ. Chem. Soc. **109**, 1305 (1916); C. S. Hudson, Amer. Chem. Soc. **37**, 1591 (1915); C. S. Hudson und J. M. Johnson, Amer. Chem. Soc. **38**, 1223 (1916); W. N. Haworth und J. Law, Journ. Chem. Soc. **109**, 1314 (1916); M. Cunningham, Journ. Chem. Soc. **113**, 596 (1918).

[3]) E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch, Journ. Chem. Soc. **115**, 1410 (1919). Die Untersuchung wurde auf Arabinose, Galaktose, Xylose und Rohrzucker ausgedehnt (Journ. Chem. Soc. **117**, 1086 (1920)).

Übergang in die reduzierende Form in saurer Lösung momentan, in alkalischer aber viel langsamer erfolgt. Auch bei der Anwendung von rauchender Säure zeigt sich die Verschiedenheit der beiden Prozesse, nicht nur, weil die Drehungsbeträge die Werte für die α-Isomeren übertreffen, sondern namentlich, weil die Umwandlung in die hochdrehende Form mit messbarer Geschwindigkeit verläuft, sogar bei Wasserstoffion-Konzentrationen, die mehrfach höher liegen, als zur momentanen Ausbildung des Gleichgewichtes zwischen α- und β-Form erforderlich wäre.

Auch darin besteht eine Parallele zwischen den Vorgängen in verdünnter und in rauchender Salzsäure, dass Pentosen, die gegen Permanganat aktiver sind, in starker Säure rascher in den hochdrehenden Zustand übergehen, als Hexosen.

Man könnte zwischen der Lehre von Armstrong und den vorliegenden Versuchen insofern einen Widerspruch erblicken, als die Drehung beim Abstumpfen der Säure auf den normalen Betrag zurückgeht, während der Übergang in die reduzierende Verbindung sogar in alkalischer Lösung stattfindet. Ein solcher Einwand berücksichtigt aber nicht, dass hier die optische Methode nur eine beschränkte Genauigkeit besitzt. Würde z. B. beim Neutralisieren einer 1%igen Dextroselösung 0·1% des Zuckers nicht rückverwandelt werden, so wäre dies am Polarimeter ebensowenig bemerkbar, wie die Veränderung durch $^1/_{10}$ norm. Salzsäure.

Ein Bedenken gegen die Existenz von γ-Glukose in der rauchenden Salzsäure lässt sich allerdings noch nicht überwinden. Die Bildung und Beständigkeit eines Äthylenoxyd-Ringes in dieser Säure wäre nämlich, mit Rücksicht auf die halbacetal-artige Struktur, nicht leicht verständlich. Man würde eher das Aufgehen einer solchen Brücke — die mit einer stabilen Laktonbindung kaum verglichen werden kann — in einem Medium erwarten, das sogar im Zellulosemolekül glatt die Sprengung ähnlicher Brückengebilde bewirkt. Die freigemachte Aldehydgruppe könnte dann mit dem Chlorwasserstoff in Beziehung treten, unter Bildung eines hochdrehenden Gebildes. Eine Prüfung dieser Möglichkeit erfordert aber noch weitere Versuche.

Übersicht.

Für die wichtigsten Vorgänge, die sich beim Traubenzucker (und anderen Hexosen) in kalter, rauchender Salzsäure abspielen, lässt sich für schwache Zuckerlösungen etwa die folgende Reihenfolge geben:

1. Reversible Umwandlungen, nämlich:
   a) Momentane Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen α- und β-Form.
   b) (Teilweiser) Übergang in eine hochdrehende Form, mit grosser, aber messbarer Geschwindigkeit.

Nachdem diese Verschiebungen vollzogen sind, zeigt sich ein annähernder Reaktionsstillstand, der später abgelöst wird durch allmählich einsetzende, langsam verlaufende

2. irreversible Umwandlungen, gleichzeitig bestehend
   a) in Kondensationen zu höheren Kohlenhydraten und
   b) in gänzlicher Zerstörung des Zuckermoleküls, unter Bildung von gefärbten, humusartigen Stoffen.

Inwiefern diese Vorgänge ineinandergreifen, wird durch die Konstitution des Zuckers bedingt. Glukose ist relativ beständig gegen kalte rauchende Salzsäure.

Versuche.

I. Verlauf der Umwandlung in die hochdrehende Form.

Für die Aldosen folgen nachstehend zwei Versuchsreihen: **A.** Messungen bei genau 0°, als Grundlage zu Fig. 2, sowie für Rechnungen betreffs Reaktionsverlauf, und **B.** Versuche bei etwa 10°, teils mit verschieden starken Säuren, zur allgemeinen Orientierung. Hierauf folgen C. Versuche mit Fruktose; sie zeigen die Abnahme der Aktivität.

Die Zeitangaben gelten vom Einwirkungsbeginn der Säure und enthalten auch die zum Lösen der Substanz nötige Zeit (meist $^1/_2$ Min.). Die Reaktionskonstanten wurden nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{\alpha_0 - \alpha_e}{\alpha - \alpha_e}$$

berechnet (α_0 = erste Ablesung; α = Drehungswinkel zum Zeitpunkt t, gerechnet vom Zeitpunkt der ersten Ablesung; α_e = Enddrehung).

A. Aldosen in 40·6%-iger Salzsäure, bei 0° (l = 4 dm).

Ausführung: Zwischen Polarisator und Analysator befand sich ein Kühl-Thermostat mit planparallelen Fenstern, die vor Taubildung durch P_2O_5 geschützt waren. Das Wasser-Eisgemisch wurde in ständiger Bewegung gehalten. In demselben Bade wurden Säureflasche,

Messkolben mit der Substanz und Beobachtungsröhren vorgekühlt. Nach erlangter Temperaturkonstanz hat man die Säure in den Kolben abgelassen, letzteren im Bade geschüttelt und die Lösung rasch in das Rohr eingefüllt. Die erste Ablesung konnte 6 bis 10 Min. nach Versuchsbeginn erfolgen.

Nr. 1. Glukose

($c = 0.990$; $t = +0.06^\circ \pm 0.01^\circ$).

Min.	α_D^0	$[\alpha]_D^0$	K
0	+(2.47)	+(62.4)	—
7¹/₄	2.78	70.2	—
25	3.28	82.8	0.036
35	3.44	86.9	0.036
57	3.64	91.9	0.034
90	3.80	96.0	—
108	3.81	96.2	—

Nr. 2. Galaktose

($c = 1.104$; $t = -0.03^\circ \pm 0.01^\circ$).

Min.	α_D^0	$[\alpha]_D^0$	K
0	+(4.55)	+(103.0)	—
6	5.29	119.8	—
11¹/₂	5.68	128.6	0.10
18	5.88	133.2	0.089
28	6.04	136.8	0.081
35¹/₂	6.13	138.8	—
45¹/₂	6.19	140.2	—
58	6.19	140.2	—

Nr. 3. Mannose

($c = 1.412$; $t = +0.06^\circ \pm 0.01^\circ$).

Min.	α_D^0	$[\alpha]_D^0$	K
0	(−0.02)	(−0.4)	—
10	+0.20	+3.5	—
17³/₄	0.35	6.2	0.012
31	0.57	10.1	0.011
61	1.02	18.1	0.012(5)
105¹/₂	1.43	25.3	0.013
167	1.82	32.2	—
215	1.91	33.8	—

Nr. 4. Arabinose

($c = 1.100$; $t = -0.05^\circ \pm 0.01^\circ$).

Min.	α_D^0	$[\alpha]_D^0$
7	+ 7.78	+ 176.8
13	7.77	176.6
22	7.77	176.6

Nr. 5. Xylose

($c = 1.108$; $t = -0.03^\circ \pm 0.02^\circ$).

Min.	α_D^0	$[\alpha]_D^0$	K
0	+(2.64)	+(59.6)	—
6	3.05	68.8	—
14	3.22	72.7	0.17
25¹/₂	3.27	73.8	—
36	3.27	73.8	—
46	3.28	74.0	—

Nr. 6. Rhamnose

($c = 2.183$; $t = -0.01^\circ \pm 0.02^\circ$).

Min.	α_D^0	$[\alpha]_D^0$	K
0	(+ 1.80)	(+ 20.6)	—
8	− 0.50	− 5.7	—
11¹/₂	− 0.65	− 7.4	0.30
19	− 0.73	− 8.4	—
37¹/₂	− 0.73	− 8.4	—
48	− 0.72	− 8.2	—

B. Aldosen bei etwa 10°.

Das Ansteigen der Drehung liess sich nur bei Glukose und Mannose (minder gut bei Galaktose) verfolgen. Die Werte von K sind bei 10° für Mannose etwa 7-mal, für Glukose 4-mal grösser als bei 0°.

Nr. 7. Glukose in 40%-igem HCl, bei ca. 10° ($c = 1.000$).

Min.	α_D^{10}	$[\alpha]_D^{10}$
4	+1·43	+71·5
8	1·65	82·5
12	1·74	87·0
16	1·80	90·0
20	1·84	92·0
28	1·90	95·0
40	1·91	95·5

$K =$ ca. 0·14.

Nr. 8. Galaktose in 40%-igem HCl, bei ca. 10° ($c = 1.530$).

Min.	$[\alpha]_D^{10}$
4	+129·7
39	134·3
54	134·0
65	134·0
91	134·0

Nr. 9. Mannose in 40%-igem HCl, bei ca. 10° ($c = 1.146$).

Min.	$[\alpha]_D^{10}$
8	+8·7
15	19·2
29	27·1
70	30·5
120	31·8

$K =$ ca. 0·081

Mannose: Versuche in 42%-igem bzw. 37·6%-igem HCl ergaben für K etwa 0·085 bzw. 0·053. In 25%-iger Säure wurde keine Änderung der Drehung beobachtet: $[\alpha]_D^{10} = +3{\cdot}(4)$ nach 7, 42 und 103 Min. (vgl. Fig. 3).

Nr. 10. Arabinose in 40%-igem HCl, bei ca. 10° ($c = 1.530$).

Min.	$[\alpha]_D^{10}$
6	+166·3
18	167·0
48	167·0
64	167·0

Nr. 11. Xylose in 40%-igem HCl, bei ca. 8° ($c = 1.020$).

Min.	$[\alpha]_D^{8}$
13	+67·6
60	+68·6

Nr. 12. Rhamnose in 40%-igem HCl, bei ca. 10° ($c = 1.840$).

Min.	$[\alpha]_D^{10}$
14	−7·(3)
31	−6·(8)
50	−6·(8)

C. Fruktose.

Nr. 13. In 40·6%-igem HCl, bei +0·03° (± 0·02°); ($c = 1.028$; $l = 4$ dm).

Min.	α_D^{0}	$[\alpha]_D^{0}$
7	− 6·89	− 167·6
14	− 6·74	− 163·9
21	− 6·69	− 162·7
36	− 6·68	− 162·5

Nr. 14. In 40%-igem HCl, bei ca. 10° ($c = 1.440$).

Min.	$[\alpha]_D^{10}$
8	− 156·2
26	− 147·9
52	− 142·0
81	− 138·9

Die Zahlen deuten auf eine (teilweise) Zersetzung des Fruchtzuckers, die bei Eiskälte gehemmt wird, wodurch sich eine Art Gleichgewicht rascher einstellt, als bei 10°.

II. Rotationskonstanten von Monosen in Salzsäure.

Bemerkungen zu nachstehenden Tabellen 1 und 2.

a) Allgemeines. Die verzeichneten spezifischen Drehungen der Aldosen sind konstante Endwerte, gemessen bei Pentosen etwa $^1/_4$ Std., bei Glukose und Galaktose $^1/_2$ Std., bei Mannose etwa $1^1/_2$ Std. nach Versuchsbeginn. Die Angaben für Fruktose beziehen sich dagegen auf willkürliche Zeitpunkte, nämlich auf 10 Min. (in 42%-iger Säure 5 Min.) nach Einwirkungsbeginn der Säure, mit Rücksicht auf die Inkonstanz der Drehung. Der mögliche Ablesungsfehler betrug ± 0·01° (seltener ± 0·015°), bei Nr. 17 und 18: ± 0·03°. Auch HCl-Verluste bilden eine Fehlerquelle, die bei der starken Abhängigkeit der Drehung von der Säurekonzentration stören kann. Man bewahrt daher den Säurevorrat bei 0°, in paraffinierten Flaschen auf.

b) Glukose. Folgende Werte wurden bereits mitgeteilt[1]) ($c = 1$):

Proz.-Gehalt des HCl	$[\alpha]_D^{16-17}$
3·65	+ 54·5
19·25	57·2
30·4	61·0
34·4	67·0
37·6	82·5
39·9	97·5
41·4	106·0
44·5	164·6

Ausführung der Versuche mit 46—47%-iger Säure: Es musste hier berücksichtigt werden, dass die Umwandlung durch tiefe Temperaturen stark verzögert wird. Bei einem Vorversuche mit etwa 47%-igem HCl wurde in $^3/_4$ Std. erst $[\alpha]_D^{-12} = +130$ erreicht, also kaum $^2/_3$ der Enddrehung. Um die Versuchsdauer einzuschränken, wurden daher die, bei — 12° beschickten und paraffinierten Messkölbchen $1^1/_2$—2 Std. lang bei 0° gehalten, bevor sie erneuert abgekühlt und bei — 12° im Kühl-Thermostaten polarisiert wurden. Dass die mitgeteilten Werte wirklich Enddrehungen sind, konnte durch Wiederholung der Messung nach erneuertem Verweilen der Lösung bei 0° gezeigt werden.

[1]) R. Willstätter und L. Zechmeister, loc. cit. — Der letztangeführte Wert von $[\alpha]_D$ bezieht sich auf etwa 5°.

Tabelle 1.

Drehungsvermögen einiger Hexosen in Salzsäure.

Nr.	Aktive Substanz	Prozentgehalt der Salzsäure	c g wasserfreie Substanz in 100 ccm Lös.	l dm	t	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ Mittelwert	Vgl. Bemerk.
15	**d-Glukose**	0	4·817	2	8	+ 5·03	+ 52·2	+ 52·2	a) u. b)
16		42·0	1·020	2	8	+ 2·31	+ 113·3	+ 113·3	
17		46·6	0·750	4	−12	+ 6·00	+ 200·0	+ 200·0	
18		46·7	0·750	4	−12	+ 6·06	+ 202·0	+ 202·0	
19	**d-Galaktose**	0	4·429	2	8	+ 7·29	+ 82·3	+ 82·3	a)
20		25·0	1·651	2	6	+ 3·11	+ 94·2	+ 94·2	
21		25·0	1·386	2	6	+ 2·61	+ 94·2		
22		37·6	1·566	2	6	+ 3·56	+ 113·7	+ 113·8	
23		37·6	1·468	2	6	+ 3·34	+ 113·8		
24		40·0	1·405	2	6	+ 3·74	+ 133·1	+ 133·6	
25		40·0	1·463	2	6	+ 3·92	+ 134·0		
26		42·0	1·489	2	6	+ 4·78	+ 160·5	+ 160·4	
27		42·0	1·582	2	6	+ 5·07	+ 160·2		
28	**d-Mannose**	0	4·454	2	13	+ 1·26	+ 14·1	+ 14·1	a) u. c)
29		8·0	0·762	4	10	+ 0·32	+ 10·5	+ 10·5	
30		25·0	1·175	2	10	+ 0·08	+ 3·4	+ 4	
31		25·0	1·366	2	10	+ 0·11	+ 4·0		
32		31·3	1·117	4	10	+ 0·14	+ 3·1	+ 3	
33		37·6	1·173	2	10	+ 0·31	+ 13·2	+ 13·(3)	
34		37·6	1·204	2	10	+ 0·32	+ 13·3		
35		40·0	1·146	2	10	+ 0·73	+ 31·8	+ 31·(3)	
36		40·0	1·170	2	10	+ 0·72	+ 30·8		
37		42·0	1·175	2	10	+ 1·26	+ 53·6	+ 54·(6)	
38		42·0	1·134	2	10	+ 1·26	+ 55·6		
39	**d-Fruktose**	0	1·671	2	9	− 3·18	− 95·1	− 95·1	a) u. d)
40		25·0	1·491	2	8	− 3·47	− 116	− 116	
41		25·0	1·404	2	8	− 3·25	− 116		
42		37·6	1·467	2	8	− 3·89	− 133	− 133	
43		37·6	1·557	2	8	− 4·12	− 132		
44		40·0	1·498	2	8	− 4·62	− 154	− 154	
45		40·0	1·586	2	8	− 4·84	− 153		
46		42·0	1·469	2	8	− 5·29	− 180	− 180	
47		42·0	1·505	2	8	− 5·42	− 180		

Tabelle 2.

Drehungsvermögen einiger Pentosen in Salzsäure.

Nr.	Aktive Substanz	Prozentgehalt der Salzsäure	c g wasserfreie Substanz in 100 ccm Lös.	l dm	t	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ Mittelwert	Vgl. Bemerk.
48	***l*-Arabinose**	0	3·633	2	9	+ 7·64	+ 105·1	+ 105·1	a)
49		25·0	1·475	2	8	+ 3·46	+ 117·3	+ 117·6	
50		25·0	1·501	2	8	+ 3·54	+ 117·9		
51		37·6	1·553	2	8	+ 4·42	+ 142·3	+ 142·0	
52		37·6	1·489	2	8	+ 4·22	+ 141·7		
53		40·0	1·489	2	8	+ 4·95	+ 166·2	+ 166·1	
54		40·0	1·477	2	8	+ 4·90	+ 165·9		
55		42·0	1·493	2	8	+ 6·08	+ 203·6	+ 202·9	
56		42·0	1·494	2	8	+ 6·04	+ 202·1		
57	***l*-Xylose**	0	4·083	2	13	+ 1·44	+ 17·6	+ 17·6	a)
58		8·0	0·726	4	9	+ 0·62	+ 21·3	+ 21·3	
59		25·0	0·978	2	9	+ 0·53	+ 27·1	+ 27·4	
60		25·0	0·993	2	9	+ 0·55	+ 27·7		
61		37·6	1·015	2	9	+ 0·94	+ 46·3	+ 46·4	
62		37·6	1·024	2	9	+ 0·95	+ 46·4		
63		40·0	0·996	2	9	+ 1·37	+ 68·8	+ 68·7	
64		40·0	1·015	2	9	+ 1·39	+ 68·5		
65		42·0	0·982	2	9	+ 1·89	+ 96·2	+ 96·6	
66		42·0	1·000	2	9	+ 1·94	+ 97·0		
67	**Rhamnose**	0	3·737	4	13	+ 1·32	+ 8·8	+ 8·8	a) u. e)
68		8·0	0·797	4	9	+ 0·38	+ 11·9	+ 12	
69		25·0	2·339	2	9	+ 0·90	+ 19·2	+ 18·9	
70		25·0	2·315	2	9	+ 0·86	+ 18·6		
71		31·3	2·190	4	9	+ 1·75	+ 20·0	+ 20·0	
72		37·6	2·295	2	9	+ 0·53	+ 11·5	+ 11·6	
73		37·6	2·329	2	9	+ 0·54	+ 11·6		
74		39·45	1·318	2	9	0·00	inaktiv	inaktiv	
75		40·0	2·314	2	9	— 0·29	— 6·3	— 6·5	
76		40·0	2·336	2	9	— 0·31	— 6·6		
77		42·0	2·279	2	9	— 1·43	— 31·4	— 31·1	
78		42·0	2·368	2	9	— 1·46	— 30·8		

c) Mannose ist bedeutend säureempfindlicher als Traubenzucker und erlangt langsamer die Drehungskonstanz, wobei sich in hochkonzentrierten Säuren bereits eine beginnende Zersetzung zeigt (schwache Gelbfärbung). Abweichungen von Parallelmessungen sind wohl hierauf zurückzuführen.

d) Fruktose. Die Anfangsdrehung lässt sich aus Nr. 13 extrapolieren und ergibt sich dann mit einigen Prozenten höher als in Tabelle 1 angegeben.

e) Rhamnose. Ausgangsmaterial war Rhamnosehydrat (Merck; gefunden 9·5% H_2O), die Resultate beziehen sich aber auf wasserfreie Substanz.

III. Reversibilität der Umwandlung in die hochdrehende Form.

A. Neutralisationsmethode.

Prinzip: Ist die Umwandlung reversibel, so muss durch Neutralisation das ursprüngliche Drehungsvermögen wieder hergestellt werden.

Ausführung: Nachdem die Zuckerlösung in 40%-iger Salzsäure (Konzentration = c_1) die hohe Drehung erlangt hat, wurden ihr 10 bis 15 ccm entnommen und in ein Becherglas mit 20 g Eisbrei abgelassen, worauf durch die bedeckte Öffnung eines Uhrglases die berechnete Menge an festem $NaHCO_3$ eingeführt wurde. Das Glas kühlt sich dabei stark ab und beschlägt sich mit Reif; eine Razemisierung ist somit ausgeschlossen. Nach beendeter Gasentwicklung wurde in einen 50 ccm-Messkolben überspült (Konzentration = c_2) und gleich-

Tabelle 3.

Reversibilität der Umwandlung in 40%-iger Salzsäure, bei 10° (l = 4 dm).

Nr.	Aktive Substanz	c_1 g Sbst. in 100 ccm d. saur. Lös.	Dauer der Säure-einwirkung	c_2 (Neutralis. Lös. u. Kontr. Lös.)	α_D		Wieder-gef. % von α_D	Möglicher Fehler in %
					Versuch	Kontrolle		
79	Glukose	2·187	35 Min.	0·656	+ 1·39	1·39	100	± 1
80	Galaktose	2·046	20 „	0·409	+ 1·39	1·39	100	± 1
81	Mannose	2·803	45 „	0·841	+ 0·23	0·23	100	± 5
82	Arabinose	1·635	15 „	0·327	+ 1·37	1·38	99·3	± 1
83	Xylose	2·820	15 „	0·846	+ 0·74	0·74	100	± 1·5
84	Rhamnose	3·693	15 „	1·108	+ 0·71	0·71	100	± 1·5
85	Fruktose	1·605	8 „	0·321	— 1·30	— 1·32	98·5	± 1·5
86	„	1·605	38 „	0·321	— 1·23	— 1·32	93·2	± 1·5

zeitig eine „Kontroll-Lösung" (c_2) bereitet, nämlich durch Lösen des Ausgangsmaterials in einer Kochsalzlösung von gleicher Stärke, wie die entstandene. Die Drehungsvermögen der beiden Lösungen wurden nach zweitägigem Stehen verglichen (vgl. Tabelle 3).

Reversibilität in 46—47%-iger Säure.

Nr. 87. Glukose wurde in 46·4%-igem HCl bei $-12°$ gelöst ($c = 2·114$) und nach je zweistündigem Stehen bei 0° und $-12°$ die Drehungskonstanz festgestellt. Sodann wurden 10 ccm der Lösung — wie oben beschrieben — neutralisiert. Gefunden nach zweitägigem Stehen:

$$[\alpha]_D^{12} = (100 \times 0·89) : (4 \times 0·423) = +52·6,$$

also 99·6% ($\pm$ 1·5%) des ursprünglichen Drehungsvermögens, in einer entsprechenden $NaCl$-Lösung (ermittelt zu $+52·8$).

B. Verdünnungsmethode.

Aus der Tabelle 3 ergeben sich für $[\alpha]_D$ in der $NaCl$-Lösung: Glukose $+53·0$; Galaktose $+85·0$; Arabinose $+105·5$; Fruktose $-102·8$; Mannose $+6·8$; Xylose $+21·9$ und Rhamnose $+16·0$. Mit Rücksicht auf die grosse Verschiedenheit der drei letzten Zahlen von $[\alpha]_D$ in Wasser wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

Hochdrehende Lösungen von Mannose, Rhamnose und Xylose in 40%-iger Säure (Konzentration $= c_1$) hat man mit Eisbrei verdünnt und auf das fünffache Volumen gebracht (c_2). Ihre Aktivitäten wurden mit denjenigen von entsprechenden Kontroll-Lösungen (c_2) verglichen, hergestellt durch Lösen des Ausgangsmaterials in der fünffach verdünnten Säure. Wiedergefunden: 100% ($\pm$ 2 bis 3%) des Drehungsvermögens[1]):

Nr. 88. Mannose ($c_1 = 3·810$; Einwirkungsdauer 50 Min.; $c_2 = 0·762$); Versuch: $\alpha_D^{10} = +0·32$ (Kontrolle: $+0·32$).

Nr. 89. Rhamnose ($c_1 = 3·985$; Dauer 15 Min.; $c_2 = 0·797$); $\alpha_D^{10} = +0·38$ (0·38).

Nr. 90. Xylose ($c_1 = 3·630$; Dauer 15 Min.; $c_2 = 0·726$); $\alpha_D^{10} = +0·62$ (0·62).

---

[1]) Prüfung der Rückgangsgeschwindigkeit der Drehung beim Verdünnen: Nr. 91: 15 ccm einer konstant drehenden Traubenzuckerlösung ($c = 2$) in 40·6%-iger Säure von $-12°$ wurden mit Eiswasser auf etwa 50 ccm verdünnt. Beobachtet im 4 dm-Rohr: 3½ Min. nach dem Verdünnen: $\alpha_D = +1·36$; 14 Min. später: $+1·36$. Die Rückverwandlung hat sich also hier sehr rasch vollzogen.

C. Anzeichen einer Zersetzung bei längerer Säure-Einwirkung.

Im Zusammenhang mit vorstehenden Versuchen war es von Interesse, die allmähliche Verfärbung von konzentriert-salzsauren Zuckerlösungen zu verfolgen. Die Tabelle 4 gibt über die Stabilitätsverhältnisse von Monosen eine gewisse Orientierung.

Tabelle 4.

Farbe von Monose-Lösungen in 40%-iger Salzsäure, bei 10° ($c = 1{\cdot}5$).

Die Zahlen bedeuten jene Konzentrationen von Kaliumbichromat-Lösungen (in Promillen), die mit der betreffenden Zuckerlösung vergleichbare Farbintensitäten besitzen[1]).

	Nach 15 Min.	Nach 30 Min.	Nach 80 Min.	Nach 100 Min.	Nach 150 Min.	Nach 260 Min.	Nach 21 Std.
Glukose	0	0	0	0	0	0	< 0·05
Galaktose	0	0	0	0	0	0	0·1—0·2
Mannose	> 0	> 0	0·05	0·05	0·05	0·1	5
Arabinose	0	0	0	0	0	< 0·05	0·5
Xylose	> 0	0·05	> 0·1	0·1—0·2	< 0·2	0·2	1
Rhamnose	0	0	0	< 0·05	0·05—0·1	0·2	> 1
Fruktose	0	> 0	> 2	5	> 10	> 50	dunkel

Eine Zersetzung gibt sich also weitaus am wenigsten beim Traubenzucker kund[2]). Auch Galaktose und Arabinose erweisen sich als recht beständig. Am empfindlichsten ist Fruktose, die auch der Einwirkung von heissen verdünnten Mineralsäuren bekanntlich am wenigsten widersteht[3]). Ihre Angreifbarkeit durch rauchende Salzsäure ist sogar von einer ganz anderen Grössenordnung, als die der empfindlichsten Aldosen.

Zum Schlusse gestatte ich mir, dem Vorstande des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. N. Bjerrum, der die Ausführung dieser Arbeit in jeder

---

[1]) Der Farbvergleich geschah im durchfallenden Lichte; Schichtdicke: 5 cm. Das Tingiervermögen blieb unberücksichtigt. Die Nuancenunterschiede zwischen Haupt- und Vergleichslösung waren nicht selten beträchtlich, oft aber überraschend klein.

[2]) Sogar unter den, für die Bildung von Isomaltose günstigen Bedingungen bleiben nach eintägiger Säureeinwirkung 68% der Glukose unversehrt: O. v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi, Miner. och Geol. **5**, Nr. 4 (1913).

[3]) Vgl. z. B.: E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, S. 838 (1904); M. M. Harrison, Amer. Chem. Soc. **36**, 586 (1914); W. A. Davis und A. J. Daish, Journ. agricult. science **5**, 437 und zwar 454 (1912—1913).

Hinsicht förderte, bestens zu danken. Auch dem Direktor der Hochschule, Herrn Prof. H. O. G. Ellinger, bin ich für die gebotene Arbeitsgelegenheit zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass Aldo-Hexosen und -Pentosen in kalter, rauchender Salzsäure eine messbar verlaufende, reversible Umwandlung erleiden, die sich durch starkes Anwachsen von $[\alpha]_D$ bis zu einem konstanten Endwert kund gibt.

2. Die Höhe dieses Endwertes ist von der *HCl*-Konzentration abhängig; in hochkonzentrierten Salzsäuren übertrifft der absolute Betrag von $[\alpha]_D$ das Drehungsvermögen der α-Form in Wasser.

3. Für Traubenzucker in 46·7 %-igem *HCl* ist $[\alpha]_D^{12} = +202$.

4. Fruktose zeigt ein etwas abweichendes Verhalten.

5. Einige Möglichkeiten zur Deutung dieser Erscheinungen werden besprochen und eine Zusammenstellung der, in konzentriert-salzsauren Hexose-Lösungen stattfindenden Vorgänge wird gegeben.